



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE METALES
CON PULVERIZACIÓN CATÓDICA
SOBRE POLIETILENO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA**

PRESENTA

ADRIANA VENTOLERO HERNÁNDEZ

DIRIGIDA POR

DRA. ELENA COLÍN OROZCO

DR. J. CUAUHTÉMOC PALACIOS GONZÁLEZ

DR. GUILLERMO JESÚS CRUZ CRUZ



Toluca, Estado de México. Noviembre de 2020.

RESUMEN

En este trabajo de Investigación se estudiaron las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas de SnO_x y AgO_y obtenidas mediante pulverización catódica sobre sustratos de polietileno de baja densidad (PEBD) para obtener películas flexibles con posible aplicación como materiales foto-activados.

El crecimiento de las películas se realizó en una atmósfera reactiva con flujos de 10 y 90 cm^3/min de O_2 y Ar respectivamente. La presión y la potencia fueron de 11.2 Pa y 50 W respectivamente, la distancia entre el blanco y sustrato fue de 4.5 cm. Las películas de SnO_x crecieron durante 15, 30, 45, 60 y 75 min y las de AgO_y durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.

Las películas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para conocer su morfología, la composición elemental se estudió mediante espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS), se utilizó difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina, mientras que la estructura y estados químicos se estudiaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia de absorción infrarroja. La absorción electromagnética se estudió por espectroscopia UV-Vis y la conductividad eléctrica de las películas se midió por el método de las 4 puntas.

Los resultados mostraron que las películas de SnO_x presentaron morfología lisa, con espesores de 0.101 a 0.299 μm , el cual aumentó con el incremento en el tiempo de crecimiento. La relación estequiométrica x en la superficie aumentó de 2.28 a 2.48, mientras que al interior disminuyó de 1.72 a 1.63 al incrementar el tiempo de crecimiento. La absorción electromagnética en cada una de las películas fue mayor en la región UV y disminuyó en la región visible. La conductividad eléctrica aumentó de $3.54 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ a $1.84 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ al incrementar el tiempo de crecimiento, posiblemente debido al aumento de vacancias de oxígeno y a la disminución de oxígeno absorbido en la superficie de las películas.

Debido a que las películas presentaron sensibilidad a la radiación UV y transparencia en la región visible del espectro electromagnético, donde la película formada a 75 min muestra conductividad eléctrica de 1.84×10^{-6} S/cm, la cual se encuentra dentro de la región de los semiconductores es posible su aplicación como material flexible foto-activado por radiación UV y/o como película conductora transparente.

Las películas de AgO_y presentaron morfología granular. Al incrementar el tiempo de crecimiento se observó aumento en el espesor y el diámetro de grano de 0.074 a 0.924 μm y de 0.111 a 0.429 μm respectivamente. Además se observó que al incrementar el tiempo de crecimiento se provocó el agrietamiento y desprendimiento de la película. Las películas de 10 y 15 min presentaron una estructura cristalina tetragonal de AgO con crecimiento preferencial en el plano (202).

La absorción electromagnética para las películas de 1, 3 y 5 min de crecimiento fue mayor en la región UV, mientras que a mayores longitudes de onda la absorción disminuye, siendo mayor para la película de 5 min con un valor de absorción de 4.7 a una longitud de onda de 247 nm. En las películas formadas a 10 y 15 min la absorción máxima se encuentra en la región violeta-azul del espectro visible y disminuye a longitudes de onda mayores. La película a 15 min presentó la mayor absorción con un valor de 4.5 a una longitud de onda de 370 nm. En el intervalo de 1 a 15 min la conductividad eléctrica aumentó de 4.23×10^{-12} S/cm a 1.74×10^{-10} posiblemente debido a que el diámetro de grano se incrementa lo que disminuye las fronteras que actúan como resistencias.

Debido a la sensibilidad que presentaron las películas a 1, 3 y 5 min en la región UV pueden tener aplicación como materiales flexibles foto-activados y/o fotocatalizadores. Las películas de 10 y 15 min presentan mayor absorción en la región violeta-azul del espectro visible, sin embargo, se observaron grietas y desprendimiento de película, en contraste las películas a 1, 3 y 5 min mostraron mayor continuidad por lo que pueden ser adecuadas para evaluar su actividad antimicrobiana.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Organización del trabajo	1
1.2 Hipótesis.....	1
1.3 Objetivos	2
1.3.1 General	2
1.3.2 Específicos.....	2
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS	3
2.1 Película Delgada	3
2.2 Etapas de crecimiento.....	3
2.3 Pulverización catódica	5
2.3.1 Principio de operación.....	6
2.3.2 Tipos de Sistemas.....	7
2.4 Pulverización catódica reactiva.....	10
2.5 Influencia de las variables de operación en el crecimiento de películas delgadas	11
2.5.1 Substrato.....	11
2.5.2 Temperatura del substrato	13
2.5.3 Tratamientos térmicos.....	14
2.5.4 Potencia	14
2.5.5 Presión.....	15
2.5.6 Presión parcial de oxígeno.....	16
2.5.7 Tiempo de crecimiento.....	16
2.6 Substratos poliméricos	17
2.7 Polietileno de baja densidad (PEBD)	18
2.8 Óxidos Metálicos	19
2.9 Teoría de bandas y Semiconductores	19
2.10 Interacción polímero-metal	20
2.11 Óxido de estaño (SnO₂).....	21

2.11.1	Propiedades físicas y químicas	21
2.11.2	Propiedades cristalográficas	22
2.11.3	Propiedades ópticas	22
2.11.4	Propiedades eléctricas	22
2.11.5	Aplicaciones	23
2.12	Óxido de plata (Ag_2O)	24
2.12.1	Propiedades físicas y químicas	24
2.12.2	Propiedades cristalográficas	24
2.12.3	Propiedades ópticas	26
2.12.4	Propiedades eléctricas	26
2.12.5	Aplicaciones	26
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL		28
3.1	Reactivos y Materiales	28
3.1.1	Estaño	28
3.1.2	Plata	28
3.1.3	Polietileno	28
3.2	Equipo experimental	29
3.3	Condiciones del crecimiento de películas delgadas de SnO_x y AgO_y	30
3.4	Técnicas de caracterización	30
3.4.1	Microscopia electrónica de barrido	30
3.4.2	Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)	30
3.4.3	Espectroscopia infrarroja- ATR	31
3.4.4	Espectroscopia UV-Vis	31
3.4.5	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	32
3.4.6	Difracción de rayos-X	32
3.4.7	Conductividad eléctrica: método de las cuatro puntas	33
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		35
4.1	Crecimiento de películas de SnO_x sobre Polietileno de Baja Densidad (PEBD)	35
4.1.1	Análisis morfológico	35
4.1.2	Análisis elemental y espesor	37
4.1.3	Análisis estructural	42
4.1.4	Estados químicos de Estaño (Sn 3d)	43
4.1.5	Absorción electromagnética	50
4.1.6	Energía de activación	52
4.1.7	Conductividad eléctrica	53

4.2 Crecimiento de películas de AgO_y sobre Polietileno de baja densidad (PEBD)	56
4.2.1 Análisis morfológico	56
4.2.2 Análisis elemental y espesor.....	59
4.2.3 Análisis estructural	64
4.2.4 Estados químicos de plata (Ag 3d)	65
4.2.5 Estructura Cristalina.....	70
4.2.6 Absorción electromagnética.....	71
4.2.7 Energía de activación.....	73
4.2.8 Conductividad eléctrica	74
 CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	78
 REFERENCIAS.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Etapas de formación de una película delgada. Adaptada de [4].	4
Figura 2.2. Mecanismos de nucleación de películas delgadas. Adaptada de [3].	5
Figura 2.3. Proceso de depósito de películas por pulverización catódica. Autoría propia.	6
Figura 2.4. Configuración de un magnetrón plano. Adaptada de [25].	9
Figura 2.5. Magnetrones, a) Balanceado, b) No balanceado. Adaptada de [20].	10
Figura 2.6. Estructura química de polietileno, las esferas grises y blancas corresponden a átomos de carbono e hidrógeno respectivamente. Autoría propia.	18
Figura 2.7. Bandas de valencia y conducción en un material aislante, semiconductor y conductor. Adaptada de [50].	20
Figura 2.8. Celda unitaria del SnO_2 . Estructura realizada con el programa VESTA [53] con datos tomados de [54].	22
Figura 2.9. Celda unitaria del Ag_2O . Estructura realizada con el programa VESTA [53] con datos tomados de [69].	25
Figura 3.1 Esquema de la cámara de crecimiento de películas y sus componentes. Autoría propia.	29
Figura 3.2. Esquema del método de cuatro puntas. Autoría propia.	34
Figura 4.1. Morfología de PEDB sin y con películas delgadas de SnO_x crecidas durante: 15, 30, 45, 60 y 75 min a 10000x.	37
Figura 4.2. Espectros amplios XPS de las películas de SnO_x crecidas durante: 15, 30, 45, 60 y 75 min. (a) superficie y (b) interior.	38
Figura 4.3. Porcentajes atómicos de Sn, O y C en la superficie (sup) e interior (int) de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min.	39
Figura 4.4. Relación atómica O/Sn en la superficie e interior de películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min.	40
Figura 4.5. Relación atómica O/Sn obtenida por EDS de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min.	41
Figura 4.6. Espesor de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min.	42

Figura 4.7. Espectros FTIR-ATR de blanco de Sn oxidado, blanco de Sn, PEBD y películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min.....	43
Figura 4.8. Blanco de estaño. Zona centro, media y exterior.	44
Figura 4.9. Espectros cercanos de Sn $3d_{5/2}$ en la superficie e interior de la zona exterior del blanco de Sn.	44
Figura 4.10. Relación estequiométrica x en función de la energía de Sn $3d_{5/2}$ del Sn^0 y sus posibles estructuras químicas oxidadas. Los datos de BE fueron tomados de [77] y [87].	45
Figura 4.11. Espectros cercanos de Sn $3d_{5/2}$ (a) superficie y (b) interior de la zona exterior del blanco de Sn deconvolucionados con curvas Gaussianas. ...	46
Figura 4.12. Participación de estados químicos en Sn usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Sn $3d_{5/2}$ del blanco de Sn en las zonas exterior, media y centro en la superficie (sup) e interior (int).	47
Figura 4.13. Participación de estados químicos en Sn usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Sn $3d_{5/2}$ de las películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min en la superficie.	49
Figura 4.14. Participación de estados químicos en Sn usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Sn $3d_{5/2}$ de las películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min en el interior.	49
Figura 4.15. Espectros de absorción electromagnética UV-Vis de PEBD y películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min.	51
Figura 4.16. Absorción electromagnética UV-Vis en formato de linealización de la ecuación de Arrhenius de PEBD y películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min.	53
Figura 4.17. Conductividad eléctrica de películas de SnO_x con tiempos de crecimiento de 15, 30, 45, 60 y 75 min.	55
Figura 4.18. (a-e) Morfología de películas delgadas de AgO_y crecidas durante: 1 min a 20000x, 3, 5, 10 y 15 min a 10000x. (f) película de 10 min a 20000x.....	58
Figura 4.19. Evolución del diámetro de grano de las películas de AgO_y crecidas en un intervalo de 1 a 15 min.	59
Figura 4.20. Espectros amplios XPS (a) superficie y (b) interior de las películas de AgO_y crecidas durante: 1, 3, 5, 10 y 15 min.....	60
Figura 4.21. Porcentajes atómicos de Ag, O y C en la superficie (sup) e interior (int) de las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min.....	61

Figura 4.22. Relación atómica O/Ag por XPS en la superficie e interior de las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min.	62
Figura 4.23. Relación atómica O/Ag por EDS de las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min.	62
Figura 4.24. Evolución del espesor de películas de AgO_y crecidas en un intervalo de tiempo de 1 a 15 min.	63
Figura 4.25. Espectros FTIR-ATR del blanco de Ag oxidado, blanco Ag, PEBD y películas de AgO_y crecidas durante: 1, 3, 5, 10 y 15 min.	64
Figura 4.27. Espectros cercanos de Ag $3d_{5/2}$ en la superficie e interior de la zona exterior del blanco de Ag.	66
Figura 4.28. Relación estequiométrica y en función de la energía de Ag $3d_{5/2}$ para Ag° y sus posibles estructuras químicas oxidadas. Los datos de BE fueron tomados de [77, 87].	66
Figura 4.29. Deconvolución de los espectros cercanos de Ag $3d_{5/2}$ (a) Inicial y (b) Final de la zona exterior del blanco de Ag.	68
Figura 4.30. Participación de estados químicos en Ag usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Ag $3d_{5/2}$ del blanco de Ag en la superficie (sup) e interior (int) de las zonas centro, media y exterior.	68
Figura 4.31. Participación de estados químicos en Ag usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Ag $3d_{5/2}$ en la superficie de las películas de AgO_y crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.	69
Figura 4.32. Participación de estados químicos en Ag usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Ag $3d_{5/2}$ en el interior de las películas de AgO_y crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.	70
Figura 4.33. Difractogramas de blanco de Ag, PEBD sin depósito y películas de AgO_y crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.	71
Figura 4.34. Espectros de absorción electromagnética UV-Vis de PEBD sin depósito y películas de AgO_y crecidas durante: 1, 3, 5, 10 y 15 min.	73
Figura 4.35. Absorción electromagnética UV-Vis en formato de linealización de la ecuación de Arrhenius de PEBD y películas de AgO_y crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.	74
Figura 4.36. Conductividad eléctrica de películas de AgO_y crecidas en un intervalo de tiempo de 1 a 15 min.	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades físicas del PEBD. Datos tomados de [44].	19
Tabla 4.1. Porcentajes atómicos de Sn, O y C en las películas de SnOx crecidas de 15 a 75 min, obtenidos por XPS en la superficie e interior.	39
Tabla 4.2. x promedio en la superficie e interior para los estados químicos de las películas de SnOx.	50
Tabla 4.3. x_{prom} en la superficie e interior para las películas de SnOx crecidas a 15, 30, 45, 60 y 75 min.	50
Tabla 4.4. Porcentajes atómicos de Ag, O y C en la superficie e interior de las películas de AgOy crecidas de 1 a 15 min.....	61

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Las películas semiconductoras han sido estudiadas porque tienen propiedades eléctricas y ópticas aplicables en materiales sensibles a la radiación electromagnética. Este tipo de materiales se puede obtener por diferentes técnicas, en particular por pulverización catódica. En este trabajo de investigación se estudia la formación de óxidos de estaño (SnO_x) y plata (AgO_y) sobre polietileno de baja densidad y sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas en función del tiempo de crecimiento.

1.1 Organización del trabajo

El trabajo está dividido en cinco capítulos. En el **Capítulo I** se encuentra la introducción del trabajo. El **Capítulo II** corresponde a los fundamentos del crecimiento de películas delgadas, así como el principio de operación del equipo de pulverización catódica, los tipos de descarga CD y RF para generar el plasma, la influencia de las variables de operación en el comportamiento fisicoquímico de las películas, tales como potencia, presión en la cámara de depósito, flujo del gas reactivo, tiempo de crecimiento de película, tipo de fuente de potencia y temperatura del sustrato, además de las características del sustrato y del material del blanco que influyen directamente en las propiedades de las películas obtenidas.

En el **Capítulo III** se presentan las condiciones de crecimiento de las películas de SnO_x y AgO_y , así como las técnicas de análisis que se usaron para evaluar las propiedades eléctricas y ópticas de las películas. En el **Capítulo IV** se presentan los resultados morfológicos, estructurales, ópticos y eléctricos que se obtuvieron para las películas de SnO_x y AgO_y . En el **Capítulo V** se presentan las conclusiones que se obtuvieron en el desarrollo del trabajo y se hace una propuesta de trabajo futuro.

1.2 Hipótesis

Con la técnica de pulverización catódica es posible formar películas delgadas de metales sobre polietileno de baja densidad con posibilidad de absorber energía electromagnética.

1.3 Objetivos

En este trabajo de investigación se planteó un objetivo general y cinco objetivos específicos, los cuales se mencionan a continuación.

1.3.1 General

Estudiar las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas de metales mediante pulverización catódica sobre polietileno de baja densidad.

1.3.2 Específicos

1. Realizar búsquedas bibliográficas que complemente la información sobre la formación de películas delgadas de óxidos metálicos sobre sustratos poliméricos.
2. Analizar polietileno de baja densidad para determinar su morfología, absorción electromagnética, composición elemental, estructura química y estructura cristalina.
3. Establecer las condiciones del proceso de pulverización catódica para crecer películas de SnO_x y AgO_y sobre el polietileno de baja densidad.
4. Caracterizar las películas obtenidas para determinar su morfología, composición elemental, estructura química, absorción electromagnética, estructura cristalina, estados químicos y conductividad eléctrica.
5. Calcular la energía de activación electrónica de las películas obtenidas.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos del crecimiento de películas delgadas, la técnica de pulverización catódica y la influencia de las variables de operación en las propiedades de las películas. Además, se indican las ventajas e implicaciones de los sustratos poliméricos y los óxidos metálicos. Finalmente, se describen las características y propiedades del polietileno y los óxidos de estaño y plata.

2.1 Película Delgada

Las películas delgadas son materiales cuyo espesor va desde nanómetros hasta pocos micrómetros [1], su estructura se compone de un sustrato sobre el cual se deposita una capa de material en forma de película [2], debido a su poco espesor se le considera como un material bidimensional cuyas propiedades no varían en función del espesor.

2.2 Etapas de crecimiento

La formación de una película delgada involucra varias etapas: nucleación, coalescencia y crecimiento de la película [3]. El proceso de formación inicia una vez que los primeros átomos empiezan a llegar a la superficie del sustrato con cierta energía, ver Figura 2.1a, estos átomos individuales pueden absorberse en la superficie o eyectarse en función de la energía incidente. Los átomos absorbidos (adátomos) se pueden quedar en una posición fija o difundirse hasta una posición de menor energía [3] (más estable) sobre el sustrato, como se muestra en la Figura 2.1b, estos movimientos son influenciados principalmente por la rugosidad, energía superficial y temperatura del sustrato [3, 4]. Debido a que nuevos átomos llegan a la superficie del sustrato, estos se pueden unir con los ya absorbidos formando núcleos de crecimiento, ver Figura 2.1c y d.

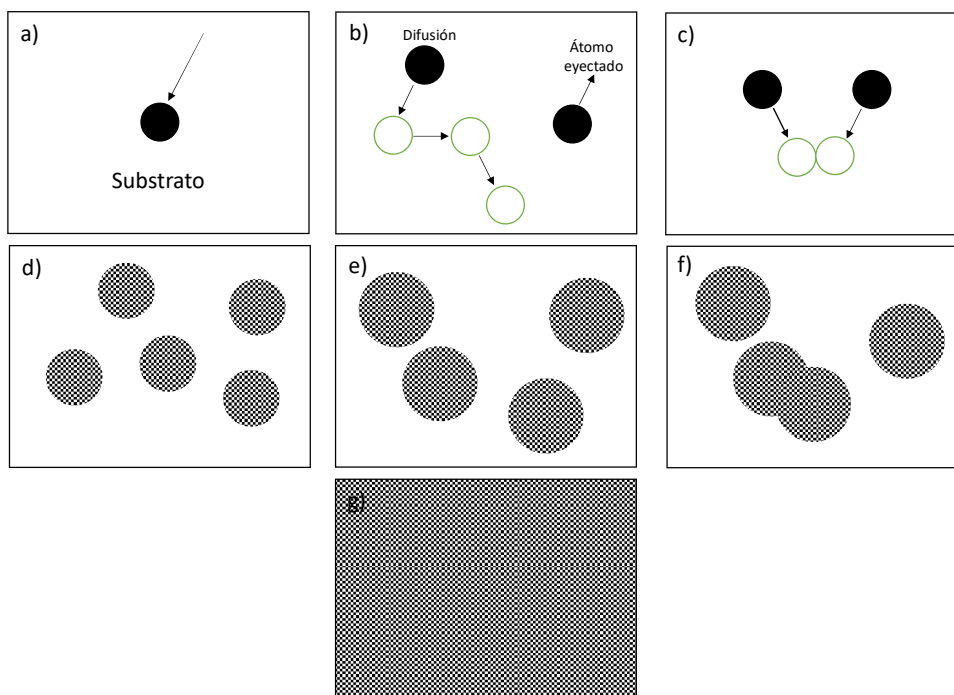


Figura 2.1. Etapas de formación de una película delgada. Adaptada de [4].

Posteriormente, como se observa en la Figura 2.1e, el crecimiento de los núcleos conducirá a la formación de islas que crecerán para tocarse unas a otras, este proceso es llamado coalescencia [3], ver Figura 2.1f, durante el cual puede haber formaciones cristalográficas como resultado de la competencia entre las diferentes estructuras de cada isla [4]. Si los átomos siguen llegando, la unión de islas continúa hasta que la superficie esté cubierta, como se muestra en la Figura 2.1g, aumentando su espesor, siguiendo la estructura de la capa inicial de la película [3].

Como se observa en la Figura 2.2, los núcleos pueden crecer por tres mecanismos: *Van der Merwe*, *Volmer-Weber* y *Stransky-Krastanov* [5], dependiendo el tipo de interacción entre los átomos que se depositan y el sustrato. A continuación se explica cada uno.

a) *Van der Merwe*

En este mecanismo los átomos o moléculas cubren el sustrato totalmente formando una monocapa antes de que se forme otra, este comportamiento indica que existe una fuerte interacción entre las especies depositadas y el sustrato, ver Figura 2.2a.

b) *Volmer-Weber*

Ocurre cuando los núcleos crecen en forma de hemisferios que tienden a formar una película delgada cuando el espesor crece lo suficiente, ver Figura 2.2b.

c) *Stransky-Krastanov*

Es una combinación de los dos mecanismos anteriores, en el que primero se forman capas que cubren completamente el sustrato y luego crecen hemisferios, como se observa en la Figura 2.2c.

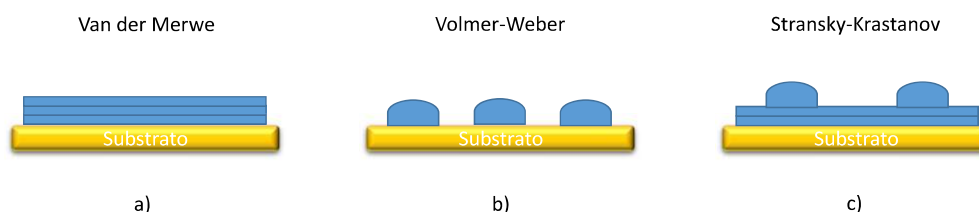


Figura 2.2. Mecanismos de nucleación de películas delgadas. Adaptada de [3].

Existen varias técnicas para el crecimiento o depósito de películas delgadas de óxidos semiconductores. Dentro de las cuales destacan, deposición por láser pulsado (PLD) [6-8], pulverización catódica [9-12], sol-gel [13] y rocío pirolítico [14-16]. En cada una de ellas se tienen variables a controlar, las cuales junto con el sustrato y el tipo de material que se deposita, determinan la estructura y en consecuencia las propiedades de las películas obtenidas.

2.3 Pulverización catódica

Esta técnica pertenece a los procesos de PVD (por sus siglas en inglés, *physical vapor deposition*), se utiliza para el crecimiento de películas homogéneas en distintos sustratos como vidrio, polímeros y/o metales. Una de las ventajas que tiene es que las propiedades de la película se pueden ajustar por medio de las variables experimentales como: la distancia entre el blanco y el sustrato, presión, potencia, tiempo, atmósfera de depósito, temperatura del sustrato, entre otras, además permite obtener películas uniformes sobre grandes áreas mediante sistemas con magnetron [17].

Los sistemas de pulverización catódica se componen de una cámara con sistema de vacío para mantener una atmósfera controlada y limpia, dos electrodos (ánodo y cátodo), una fuente de potencial que puede ser de corriente directa (CD) o radiofrecuencia (RF) y un blanco del material del que se formará la película, además del uso de magnetrones como se explicará más adelante.

2.3.1 Principio de operación

El proceso de depósito por pulverización catódica inicia evacuando la cámara e introduciendo generalmente argón en un intervalo de presiones de 0.5 a 12 Pa [18]. Posteriormente, se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos que actúa a través del gas provocando colisiones entre electrones y átomos neutros que tienden a formar un plasma. Después, los iones contenidos en el plasma son acelerados hacia el cátodo (blanco) chocando con la superficie, si éstos tienen suficiente energía, los átomos del blanco serán eyectados y se depositarán sobre el sustrato colocado sobre el ánodo obteniéndose una película, como se muestra en la Figura 2.3.

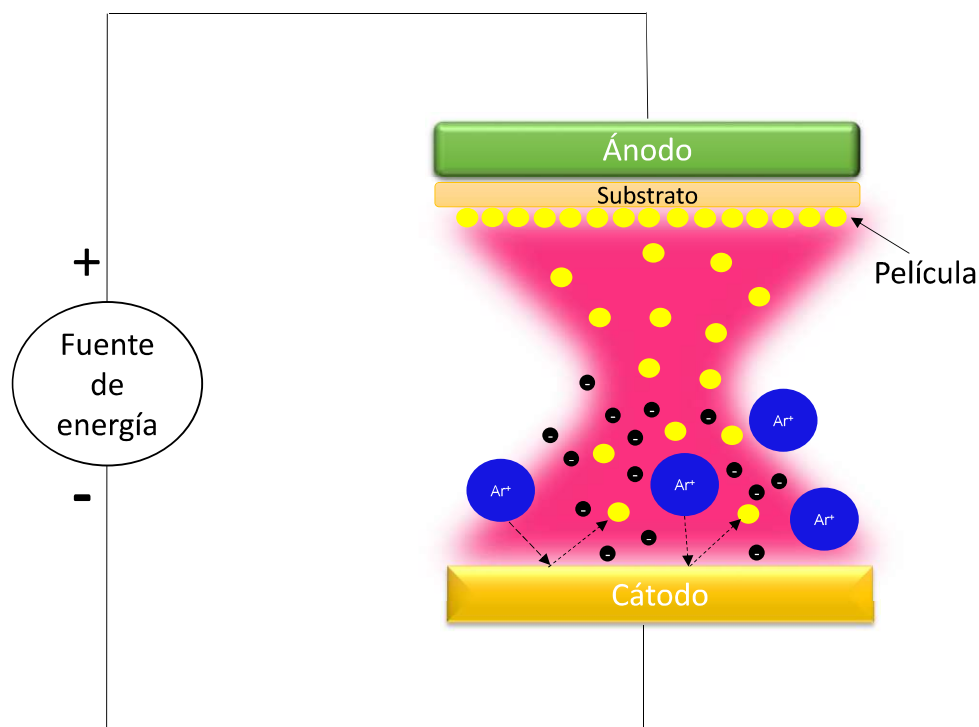


Figura 2.3. Proceso de depósito de películas por pulverización catódica. Autoría propia.

Es importante mencionar que junto con los átomos eyectados, algunos electrones son emitidos desde el blanco, estos son conocidos como electrones secundarios los cuales son acelerados hacia afuera del cátodo y durante su trayectoria pueden chocar con los átomos neutros del gas, ionizándolos ayudando a mantener el plasma [19].

2.3.2 Tipos de Sistemas

Existen varias configuraciones dentro de la técnica de pulverización catódica, dependiendo del tipo fuente que se usa para generar la descarga de plasma se distinguen los de corriente directa (CD) y radiofrecuencia (RF). También hay sistemas de pulverización catódica reactiva para crecer compuestos mediante la reacción del material del blanco con un gas reactivo ya sea Oxígeno y/o Nitrógeno.

En la mayoría de los sistemas antes mencionados se utilizan magnetrones que ayudan a superar las limitantes de los sistemas más simples o de diodo (sin magnetrón), tales como bajas tasas de deposición y eficiencias de ionización, así como grandes efectos de calentamiento del sustrato [20]. A continuación se describen cada uno de estos sistemas.

2.3.2.1 Corriente directa (CD)

En el sistema CD se usa una fuente de corriente directa o continua que al aplicar un voltaje entre los electrodos se genera un plasma. Una de las desventajas que se tiene en estos sistemas es que con blancos aislantes [19, 21], como los óxidos [20], la superficie se carga positivamente durante el proceso, extinguiendo la corriente de iones deteniendo la pulverización [21]. Por lo que están restringidos a usar solo con blancos conductores como metales y/o semiconductores dopados [18].

2.3.2.2 Radiofrecuencia (RF)

Estos sistemas alternan la polaridad entre los electrodos haciendo que las superficies se carguen y descarguen, esto hace que se tengan ventajas comparados con los sistemas de CD, una de ellas es que con blancos aislantes la alternancia de polaridad permite eliminar la acumulación de cargas en su superficie, otra es que las oscilaciones

de los campos eléctricos en el plasma mejoran el movimiento de los electrones, aumentando las colisiones ionizantes, mejorando así la densidad de plasma y por lo tanto la corriente de iones que llegan al cátodo. La fuente de energía más utilizada es de 13.56 MHz [19].

Los sistemas por DC y RF presentan diferencias en la forma de excitación del plasma, en el caso de CD se efectúa en la zona oscura (región cerca del cátodo con campo eléctrico muy grande) por lo que el voltaje de descarga y velocidad de pulverización son mayores que en sistemas RF donde la ionización de los átomos se lleva a cabo por colisiones en la nube electrónica. Otra diferencia es que en los sistemas DC, el plasma está más concentrado en la zona de erosión, mientras que en RF el plasma está más extendido. Estas diferencias influyen en las características de películas obtenidas [22, 23].

Qiao *et al.* [22] reporta que en películas de ITO ($\text{InO}_3:\text{Sn}$) crecidas por pulverización catódica por RF y CD con la misma potencia, la velocidad de depósito es menor en RF en comparación con CD debido a que el voltaje de descarga es menor en RF. Otros parámetros afectados fue la densidad de especies reactivas como oxígeno atómico y excitado, el cual fue mayor en el sistema por RF en comparación con CD provocando incremento de oxígenos intersticiales y menor densidad de electrones ya que el oxígeno actúa como aceptor de cargas, además se observó mayor distorsión en la orientación de grano (222) por la incorporación de oxígenos intersticiales. En cambio, en el sistema por CD donde el voltaje de descarga es mayor la película es bombardeada con partículas energéticas que favorecieron la orientación de grano (400).

En otro estudio Deng *et al.* [24] crecieron películas de ITO mediante pulverización catódica mediante CD y RF. En sus resultados reportan que las películas crecidas por RF presentaron crecimiento preferencial en el plano (222) y en las películas por CD predominaron las direcciones (222) y (104), además se observaron diferencias en la resistividad y transmisión de las películas.

2.3.2.3 Magnetron

En estos sistemas se configura un campo magnético paralelo a la superficie del blanco mediante imanes, lo que evita la pérdida de electrones secundarios, atrapándolos cerca de la superficie del blanco, como se muestra en la Figura 2.4 donde se presenta un magnetron plano circular. Estos electrones chocan con los átomos neutros del gas contribuyendo a su ionización, lo que permite generar plasmas más densos con energías de alimentación y presiones menores [21, 25] y una razón de depósito más alta comparada con sistemas sin magnetron [20]. Aunado a esto, los electrones secundarios no impactan al sustrato, por lo que no contribuyen al aumento de su temperatura y daño por radiación. Considerando lo anterior, pueden ser usados como sustratos polímeros sintéticos y materiales sensibles en su superficie como en óxidos metálicos semiconductores con menores efectos adversos [26].

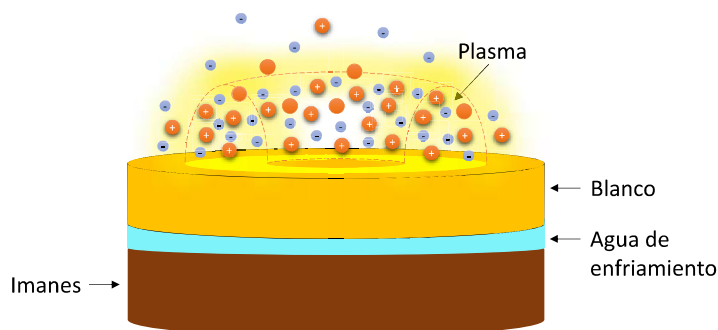


Figura 2.4. Configuración de un magnetron plano. Adaptada de [25].

En este sentido, los magnetrones pueden cambiar en diseño y posición en el sistema para alterar el campo magnético y mejorar la erosión del blanco [21], ya que la zona de erosión sigue la forma del campo magnético.

Los magnetrones pueden tener forma plana, cilíndrica y cónica [26], pero también pueden ser balanceados o no balanceados. En el *balanceado* los imanes son de la misma intensidad [27] y se colocan de tal manera que uno de los polos se encuentra en el eje central del blanco y otro alrededor del borde exterior. Generando líneas de campo magnético que mantienen el plasma en la región del blanco [20] evitando el bombardeo de partículas energéticas en el sustrato, ver Figura 2.5a. Mientras que, en el *no balanceado*, el polo exterior suele ser de mayor intensidad que el polo interior [27, 28] provocando que algunas líneas del campo magnético se dirijan hacia el

substrato extendiendo el plasma, como se muestra en la Figura 2.5b, por lo que partículas energéticas inciden sobre el substrato obteniendo películas densas [20, 29], este tipo de magnetrón se utiliza en depósitos que requieren alta dureza [30].

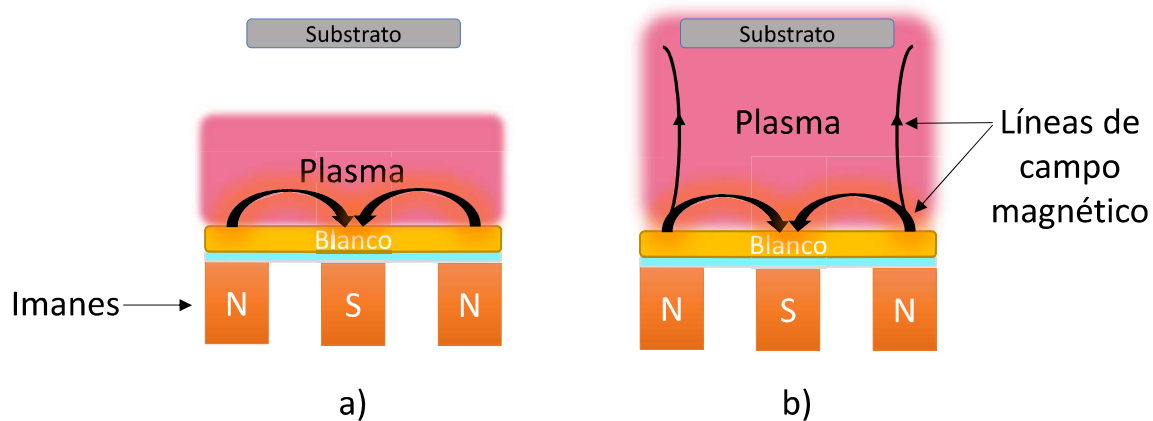


Figura 2.5. Magnetrones, a) Balanceado, b) No balanceado. Adaptada de [20].

Con los sistemas con magnetrón se pueden obtener películas de alta calidad que se pueden aplicar para obtener recubrimientos de alta dureza, resistentes al desgaste, de baja fricción, resistentes a la corrosión, decorativos, con propiedades eléctricas y ópticas específicas [20].

2.4 Pulverización catódica reactiva

En la pulverización catódica reactiva generalmente se usa oxígeno para formar películas de óxidos y/o nitruros. Para ello se usan blancos de metales puros o aleaciones. Al estar en contacto los átomos desprendidos del blanco con los iones y/o moléculas del gas reactivo se generan reacciones químicas [18], que ocurren entre los átomos recién depositados en el substrato y el gas reactivo que choca en la superficie, formando así una película de composición química diferente al blanco [19].

Por otro lado, en un sistema reactivo se puede presentar el envenenamiento del blanco particularmente cuando éste es metálico en presencia de gases como el oxígeno. Esto ocurre cuando la presión parcial del gas reactivo se incrementa, de tal modo que hay mayor cantidad de oxígeno de la necesaria para reaccionar con las especies pulverizadas, originando que el exceso reaccione en la superficie del blanco, formando

compuestos que pueden ser aislantes, disminuyendo así la tasa de crecimiento de la película [18], por lo que deben ser removidos de la superficie del blanco. Los sistemas con radiofrecuencia permiten resolver este problema como se explica en el punto 2.3.2.2.

2.5 Influencia de las variables de operación en el crecimiento de películas delgadas

Se ha reportado que las variables de operación como potencia, presión en la cámara de depósito, flujo del gas reactivo, tiempo de crecimiento de película, tipo de fuente de energía y temperatura del sustrato, además de las características del sustrato y del material del blanco influyen directamente en las propiedades de las películas obtenidas; también tienen un gran efecto los tratamientos térmicos aplicados a la película después del depósito. A continuación, se presenta una revisión bibliográfica de la influencia de éstas variables en las propiedades de las películas formadas mediante pulverización catódica.

2.5.1 Substrato

Características del sustrato como: rugosidad, composición química, temperatura, partículas contaminantes y características superficiales, afectan los procesos de nucleación y crecimiento de las películas [3-5]. La morfología del sustrato es determinante, ya que puede afectar el ángulo de incidencia de los átomos a la superficie y la forma en que la película crece, además, cuando el sustrato presenta morfología rugosa algunas áreas pueden quedar sin recubrir debido a que su acceso está impedido, esto conduce a la formación de poros en la película. Por otra parte, si la superficie presenta contaminación por partículas, puede impedir el crecimiento de película en el área donde se encuentren [5]. Con ello, los defectos que presenta el sustrato antes del depósito como microrayones y protuberancias en su superficie se pueden observar en las películas obtenidas [3].

Otro de los factores que influye en el crecimiento de las películas es la estructura cristalina del sustrato. Por ejemplo, si es un material policristalino, las islas que se

forman durante el depósito presentarán diferentes orientaciones cristalinas, mientras que en monocristalinos se pueden obtener películas con la misma estructura cristalina que presentaba el sustrato antes del crecimiento de la película [4].

Otros factores que influyen en la estructura cristalina de las películas son la temperatura del sustrato y su interacción con los átomos absorbidos durante la etapa de nucleación, donde una interacción débil y mayor temperatura favorecen la movilidad de los átomos y la formación de núcleos, lo que a su vez permite que la superficie del sustrato quede cubierta totalmente cuando el espesor es menor a 1 μm , permitiendo obtener películas densas y cristalinas [5].

En sustratos poliméricos la combinación de estructuras cristalinas y amorfas fomenta el crecimiento aleatorio de la película. Cuando el recubrimiento es un compuesto metálico se tiene un desajuste grande entre la estructura del polímero y el metal, por lo que los núcleos crecen tridimensionalmente formando hemisferios que al aumentar de tamaño se tocan entre ellos para formar la película, (ver punto 2.2.), por lo que el mecanismo de crecimiento es Volmer-Weber [3].

Bajo este contexto, Guillén y Herrero [11], obtuvieron depósitos de ITO (óxido de indio dopado con estaño) a temperatura ambiente sobre PET y vidrio por pulverización catódica de RF. Al comparar los resultados en el polímero y el vidrio se observó que para películas crecidas bajo una relación de presiones parciales de O_2/Ar de 0.004 y 0.003 en el PET se obtuvieron resistencias eléctricas en hoja de 7 y 6 Ω/\square respectivamente, las cuales fueron menores en comparación con los valores que se obtuvieron en la película crecida en el vidrio de 9 y 7 Ω/\square . Como conclusiones mencionan que este tipo de comportamiento se debe a que la concentración de los portadores de carga y tamaño de grano fueron mayores en el PET que en el vidrio, esto disminuyó los efectos dispersantes por fronteras de grano permitiendo una mayor movilidad de los portadores de carga en las películas sobre PET.

Por su parte, Khachatryan *et al.* [31], crecieron películas de aluminio por pulverización catódica de corriente directa (CD) en sustratos de vidrio, acero y silicio bajo las mismas condiciones, encontrando que el crecimiento de las películas fue diferente en

cada uno, en particular en el acero fue en varias etapas, mientras que en vidrio y silicio se llevó a cabo en una sola. En los resultados observaron que la película crecida sobre acero presentó la formación de islas de mayor tamaño comparadas con las de vidrio y silicio y además presentó cristales de 39.9 nm, mientras que para el silicio y vidrio fueron de 37.2 nm y 26 nm respectivamente, la rugosidad fue de 66 nm, 8.3 nm y 2 nm respectivamente. Se concluye que debido a diferencias en los mecanismos de crecimiento, en la película en acero se obtuvo una estructura de grano cruzado de mayor tamaño en comparación con los sustratos de silicio y vidrio donde fue de grano fino.

2.5.2 Temperatura del sustrato

La temperatura del sustrato es otro de los factores que influyen en el crecimiento de las películas, independientemente de la técnica de depósito, se obtienen películas amorfas cuando el sustrato no se calienta durante el crecimiento de la película, pero a elevadas temperaturas se obtienen materiales policristalinos [8, 32, 33]. Este comportamiento se relaciona con la movilidad de los átomos sobre la superficie del sustrato durante la etapa de nucleación, ya que a mayores temperaturas, la movilidad incrementa favoreciendo el arreglo de los átomos en estructuras cristalinas [5]. De esta manera, Maheswari y Marunakaran [34], crecieron películas de SnO_2 sobre sustratos de vidrio a 250°C, 300°C y 350°C, por la técnica de rocío pirolítico, para las cuales obtuvieron cristalitas de 20.3 nm, 22.5 nm y 32.97 nm, respectivamente.

Dependiendo del tipo de material que se deposita, la temperatura juega un papel importante debido a que se puede favorecer la obtención de determinadas fases cristalinas, como es el caso del óxido de plata. En este sentido, Narayana *et al.* [35], usando un blanco de plata crecieron películas por pulverización catódica reactiva de RF sobre un sustrato de vidrio calentado a temperaturas de 303 K a 473 K. Ellos reportan que a 303 K y 373 K se formaron películas policristalinas de Ag_2O con estructura cúbica, sin embargo, a 373 K se mejoró la cristalinidad, mientras que a 423 K se obtuvo una mezcla de fases de Ag_2O y Ag y a 473 K se obtuvo plata metálica debido a que el Ag_2O se descompone a esta temperatura.

Por su parte, en películas de SnO_2 crecidas sobre vidrio a 500°C por pulverización catódica de RF, Moure *et al.* [9], encontraron que se formó una película cristalina correspondiente a una mezcla de la fase tetragonal de SnO_2 y a la fase ortorrómbica del SnO .

2.5.3 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos son aplicados después del crecimiento de la película para inducir aumento en el tamaño de grano o cambios en la estructura cristalina [5]. En una investigación realizada por Bedoya [36], reportaron que en películas de SnO_2 crecidas por pulverización catódica reactiva de CD al aplicar un tratamiento térmico a 300°C en una atmósfera de Ar y O_2 a 16 mTorr (2.13 Pa), las películas presentaron planos cristalinos correspondientes a su fase tetragonal, mientras que en la película sin tratamiento no se observaron fases cristalinas.

Por su parte, García *et al.* [37], reportan que en películas de ZnO crecidas por pulverización catódica de RF sometidas a tratamiento térmico a 100, 200 y 300°C en una atmósfera de argón se obtuvieron tamaños de cristal de 7.2, 11.7 y 12.2 nm respectivamente, por lo que el incremento de temperatura favoreció la cristalinidad de las películas. Se ha observado su influencia también sobre sustratos poliméricos para películas de ITO crecidas sobre policarbonato, Kulkarni *et al.* [12], reportaron que al aplicar un tratamiento térmico a 100°C durante una hora se mejoró la conductividad eléctrica debido al aumento del tamaño de grano

2.5.4 Potencia

Algunos parámetros que se ven afectados por la potencia son: la energía de los iones incidentes en el cátodo, la de los átomos eyectados, el rendimiento de bombardeo [9, 34], la velocidad de pulverización y de depósito ($\text{\AA}/\text{min}$) que es el crecimiento de película por minuto. Cada uno es dependiente entre sí, ya que la energía con que los iones bombardean el blanco determinará el rendimiento de bombardeo y la velocidad de pulverización. Rosnagel [19], menciona que al duplicar la potencia aumenta la

velocidad de depósito al doble aproximadamente, sin embargo, también depende de la presión como se explicará más adelante.

Villasana [38], reporta la influencia de la potencia aplicada en el crecimiento de películas de ZnO por pulverización catódica de CD pulsada. Para ello estudió un intervalo de potencias de 80 a 150 W, observando que el espesor incrementa de 1.91 a 3.28 μm . Concluyendo que al aumentar la potencia se tiene mayor densidad de plasma que incrementa el flujo de átomos eyectados por unidad de tiempo hacia el sustrato. Por otro lado, también reporta un aumento en la rugosidad de 80 a 100 W debido a que al aumentar la potencia se favoreció la formación de cúmulos de partículas producto de una nucleación rápida.

2.5.5 Presión

La corriente de descarga de plasma decrece con la disminución de la presión debido a que las colisiones ionizantes entre los electrones y átomos neutros decrecen [4]. Otro parámetro afectado es la trayectoria libre media de los átomos eyectados, que es la distancia promedio que viajan los átomos antes de que colisionen [25], por lo que cuando la presión disminuye, los átomos tienen menos colisiones en su camino hacia el sustrato llegando con mayor energía y a mayores distancias encontrando sitios que puedan corresponder a un mayor ordenamiento cristalino [39], mejor adherencia y densidad de película [36]. Por el contrario, al aumentar la presión disminuye la velocidad de depósito debido al aumento de las colisiones de las especies eyectadas provocando su desvío [4].

De acuerdo a lo anterior, se requieren altas presiones para incrementar la corriente de descarga, ya que una alta densidad de iones incidiendo sobre el blanco favorecerá su erosión, pero también hay más colisiones que disminuyen la energía y la cantidad de átomos que llegan al sustrato. Con lo anterior, la presión está limitada por la descarga de plasma y por el proceso de depósito, de acuerdo con Chapman [4], el intervalo de presiones de trabajo en sistemas de pulverización catódica está entre 4 y 16 Pa.

2.5.6 Presión parcial de oxígeno

Se han realizado estudios con diferentes técnicas de síntesis sobre el efecto de la presión parcial de oxígeno en la síntesis de óxidos semiconductores como ZnO [6], SnO₂ [7, 8], ITO [10, 11]. En este sentido, Kim *et al.* [10], crecieron películas de ITO sobre PET variando el flujo de oxígeno de 6% a 12% en una atmósfera de oxígeno y argón. Con un flujo de 8% de O₂, ellos obtuvieron una resistividad eléctrica mínima de $7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, la cual aumentó para flujos mayores. Concluyendo que las vacancias de oxígeno en la película disminuyen por encima de flujo crítico de O₂ aumentado la resistividad, ya que éstas actúan como donantes de electrones libres que favorecen la conductividad eléctrica.

Por su parte Yu *et al.* [7], reportaron que en películas de SnO₂ dopadas con Sb crecidas en cuarzo a 500°C por la técnica de láser pulsado en un rango de presiones parciales de oxígeno de 0.1 a 7.5 Pa, la resistividad eléctrica disminuyó hasta $1.8 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ a 2.5 Pa, mientras que a presiones mayores la resistividad aumentó.

2.5.7 Tiempo de crecimiento

Una de las características afectadas por tiempo de crecimiento es el espesor de película, que al incrementarse puede favorecer que las películas sean muy rugosas y texturizadas ya que durante su crecimiento los depósitos crecen con diferentes orientaciones y diferentes espacios interatómicos ocasionando que algunos cristales crezcan más rápido que otros, produciéndose una estructura columnar en la cual predominan ciertas orientaciones sobre otras. En espesores menores a 1 μm puede ser que el crecimiento columnar aún no esté totalmente desarrollado teniéndose menor rugosidad y textura, sin embargo, es posible que se tengan más áreas sin recubrir y poros debido a que la película no ha alcanzado el espesor suficiente para cubrirlos [3]. Por otro lado, es importante destacar que en los procesos por pulverización catódica, aun cuando el sustrato no se someta a calentamiento, su temperatura puede aumentar considerablemente debido a los largos tiempos de depósito [25].

2.6 Substratos poliméricos

El uso de polímeros como substratos tiene ventajas sobre materiales como el vidrio, ya que se pueden obtener películas flexibles, más ligeras y menos frágiles, lo que incrementa sus aplicaciones en campos como electrónica, biomateriales, optoelectrónica, entre otros. Sin embargo, son sensibles a temperaturas relativamente bajas, siendo este un factor limitante para su uso.

Otra de las características a considerar en los substratos poliméricos, es la temperatura de transición vítrea (T_g), ya que cuando se llega a ésta los polímeros se contraen o se expanden durante los ciclos térmicos a los que son expuestos, originando cambios en sus dimensiones que provocan que los materiales crecidos en su superficie se puedan fracturar [40], por lo que se prefieren polímeros con altas T_g y bajos coeficientes de expansión térmica (CET), menores a $20 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [41], ya que si el crecimiento se lleva a cabo a elevadas temperaturas, se puede producir tensión y/o compresión en la película debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica (CET) del substrato y el material depositado ocasionando que la película se fracture [5, 41]. La tensión y/o compresión en la película se puede reducir mediante una estructura porosa, es decir con espacios para que el depósito pueda modificar sus dimensiones, contrariamente a las películas densas (sin poros) donde los esfuerzos son mayores [3].

Entre los polímeros que se han usado para el crecimiento de óxidos semiconductores se encuentran los semicristalinos como el polietilen-tereftalato (PET) [10-12], y el polietilen-naftalato (PEN) [41] con T_g de 78°C y 120°C respectivamente, estos pueden ser estabilizados térmicamente para reducir su contracción cuando se calientan por arriba de su T_g . También se emplean polímeros amorfos como el policarbonato (PC) [12] y polietersulfona (PES) que tienen T_g de 150°C y 220°C respectivamente. Otro polímero utilizado es la poliamida (PI) [42], ya que tiene una T_g alta ($> 350^\circ\text{C}$) [41] y buena estabilidad térmica.

En este trabajo, se usará y estudiará el polietileno de baja densidad (PEBD) como sustrato que es un polímero que presenta transparencia y que no ha sido muy estudiado en el crecimiento de películas de óxidos metálicos.

2.7 Polietileno de baja densidad (PEBD)

El polietileno de baja densidad es un termoplástico semicristalino que presenta transparencia y flexibilidad. Su estructura química está compuesta por cadenas de $-CH_2-$, ver Figura 2.6. Es altamente hidrofóbico, tiene baja conductividad eléctrica y actividad química. En la Tabla 2.1 se resumen las propiedades físicas del PEBD, presenta una T_g de $-110^{\circ}C$ debido a la movilidad de sus cadenas y un coeficiente de expansión térmica en el intervalo de 100 a $260 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ [43], su cristalinidad es de 65%, estas características hacen que sea un polímero altamente flexible. Además, presenta una temperatura máxima de uso de 82 a $100^{\circ}C$.

Una de las ventajas del uso del PEBD como sustrato para el crecimiento de películas delgadas es la alta transparencia que permitiría el paso de la radiación electromagnética en películas altamente flexibles con aplicaciones foto-activadas. Sin embargo, de acuerdo a su T_g y coeficiente de expansión térmica, es necesario que las condiciones de crecimiento de películas de óxidos metálicos sobre este sustrato sean adecuadas para favorecer la adherencia, homogeneidad y evitar defectos como poros y fracturas, las cuales influyen en las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales obtenidos.

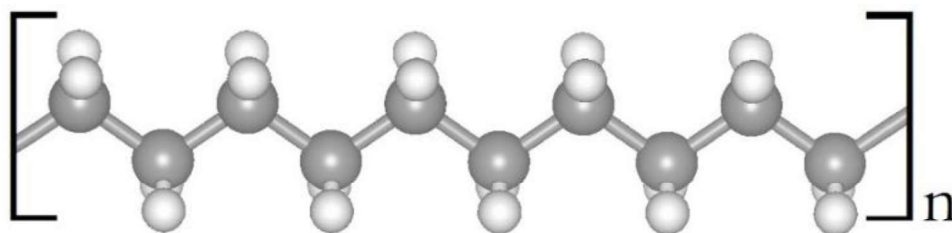


Figura 2.6. Estructura química de polietileno, las esferas grises y blancas corresponden a átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente. Autoría propia.

Tabla 2.1. Propiedades físicas del PEBD. Datos tomados de [44].

Propiedad	
Densidad (g/cm ³)	0.92-0.93
Resistencia a la tracción (kPa)	6205-17237
Resistencia al impacto	-
Máxima temperatura de uso (°C)	82-100
Alargamiento %	550-600
Cristalinidad %	65
Temperatura de Fusión (°C)	110-137
Temperatura de transición vítrea (°C)	-110

2.8 Óxidos Metálicos

Los metales se pueden combinar con el oxígeno para formar óxidos con gran variedad de propiedades eléctricas y ópticas [45]. Los óxidos semiconductores como el TiO₂, SnO₂, ZnO, Cu₂O, WO₃ y CdO tienen aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, biosensores, catálisis y como materiales piezoeléctricos [46]. A continuación se definen conceptos relacionados con el comportamiento de los semiconductores y sus propiedades.

2.9 Teoría de bandas y Semiconductores

Debido a la interacción de los átomos de un material cristalino se forman orbitales con energías tan parecidas que se pueden ver como bandas. Los niveles llenos de electrones constituyen la banda de valencia y son los que mantienen unidos los átomos de un sólido, mientras que los niveles vacíos forman la banda de conducción. Como se muestra en la Figura 2.7. En un aislante la brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción (E_g) tiene valores mayores a 5 eV y es mayor a la de los conductores y semiconductores por lo que los electrones no alcanzan la banda de conducción. En un semiconductor la E_g va de 1 a 2 eV o menos [47], sin embargo puede tener valores mayores a 2.2 eV [48] en los semiconductores de banda ancha (*WBG, por sus siglas en inglés*). En estos materiales con la absorción de energía por calor o radiación electromagnética, los electrones pueden pasar a ser electrones de conducción, mientras que, en un conductor la banda de valencia y banda de conducción son adyacentes y se requiere una energía poco significativa para promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción [49, 50].

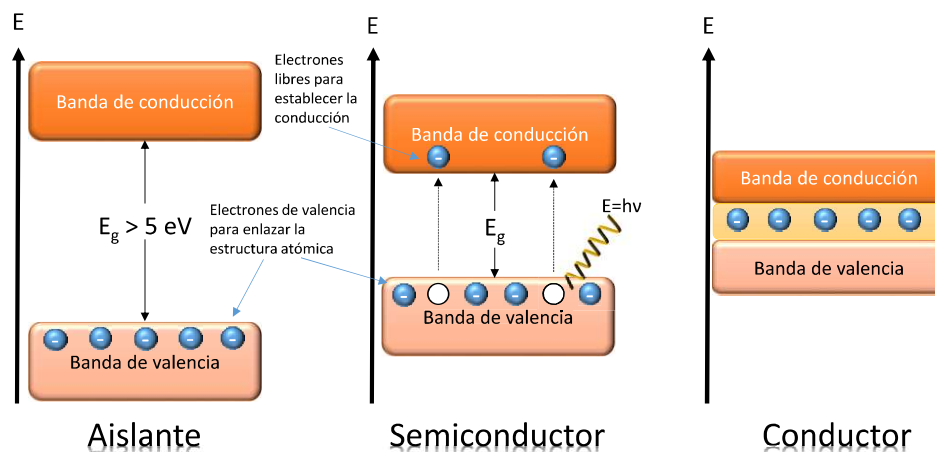


Figura 2.7. Bandas de valencia y conducción en un material aislante, semiconductor y conductor.

Adaptada de [50].

Como se mencionó anteriormente, los óxidos metálicos pueden ser semiconductores, que son elementos o compuestos que conducen la corriente eléctrica, cuando se les suministra suficiente energía para superar la brecha energética de las bandas de valencia y conducción, o cuando se combinan con una pequeña cantidad de otros elementos [49] para reducir esa brecha de energía, la cual varía de un material a otro. Materiales con valores menores de E_g requerirán menos energía para promover sus electrones. Para incrementar la conductividad eléctrica, los semiconductores se pueden dopar, proceso que consiste en adicionar impurezas que incrementen la cantidad de electrones libres para la conducción, los cuales se conocen como impurezas donadoras, estos se denominan semiconductores tipo n. Otro tipo de impurezas son las aceptoras, las cuales al adicionarse al material generan huecos de polarización permitiendo que los electrones se muevan a través de ellos conduciendo así una corriente eléctrica, los materiales con impurezas aceptoras se denominan semiconductores tipo p. Por otro lado, un semiconductor sin dopar se denomina intrínseco y un material a que se le han añadido impurezas (dopaje) que lo convierte en semiconductor se denomina extrínseco.

2.10 Interacción polímero-metal

El crecimiento de películas delgadas de óxidos metálicos en sustratos poliméricos involucra la combinación de dos materiales con estructuras químicas y propiedades

diferentes. Por un lado, los polímeros como el PEBD son flexibles y ligeros, sin embargo suelen ser aislantes eléctricos, lo cual es una limitante para su aplicación en campos donde se requieren materiales semiconductores, por ejemplo en electrónica y optoelectrónica, por lo que para aumentar su conductividad, el crecimiento de óxidos metálicos semiconductores sobre su superficie permitiría obtener películas flexibles semiconductoras que pueden tener aplicaciones como materiales foto-activados. Este tipo de materiales son sensibles a la radiación electromagnética, donde los electrones de la capa de valencia pueden pasar a la banda de conducción si la energía de los fotones incidentes es igual o mayor a la brecha energética del material. Este proceso genera electrones de conducción que pueden ser aprovechados para generar una corriente eléctrica como en el caso de celdas solares.

Sin embargo, en materiales de película delgada, el sustrato en este caso el polímero y las condiciones de crecimiento pueden afectar la adherencia, morfología, la estructura cristalina y química de la película que crece sobre su superficie por lo que las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas dependerán de varias variables, que deben estudiarse para encontrar las condiciones que permitan obtener películas homogéneas y sin defectos, ya que estos afectan su desempeño. Por lo anterior, en este trabajo se estudian óxidos metálicos de estaño y plata crecidos en sustratos de PEBD. A continuación se presentan las propiedades y aplicaciones de SnO_2 y Ag_2O .

2.11 Óxido de estaño (SnO_2)

El Óxido de Estaño IV (SnO_2) es un óxido semiconductor, algunas de sus propiedades se describen a continuación.

2.11.1 Propiedades físicas y químicas

Las películas de SnO_2 presentan alta estabilidad en condiciones ambientales, así como gran resistencia al ataque químico, además su adherencia a sustratos como el vidrio y la porcelana es alta [33], tiene un punto de fusión de mayor a 1900°C [51].

2.11.2 Propiedades cristalográficas

El SnO_2 tiene una estructura tetragonal tipo Rutilo (TiO_2), en la cual cada átomo de estaño está coordinado por seis oxígenos en los vértices de un octaedro y cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado de tres átomos de estaño, formando un triángulo equilátero [52], como se observa en la Figura 2.8.

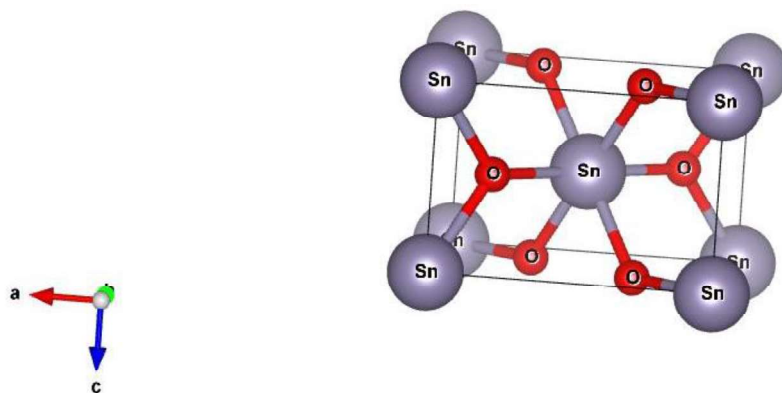


Figura 2.8. Celda unitaria del SnO_2 . Estructura realizada con el programa VESTA [53] con datos tomados de [54].

2.11.3 Propiedades ópticas

Presenta alta transparencia a la radiación electromagnética visible y el infrarrojo cercano (alrededor del 80%), su índice de refracción se encuentra entre 1.8-2.0 [33], tiene una brecha energética de la banda de valencia a la de conducción de 3.6 eV a temperatura ambiente [8]. En forma de película este valor va de 3.87 a 4.3 eV [33], esto hace que su banda de absorción se encuentre en la región UV. Otra propiedad importante es que es un material altamente reflectivo a la radiación Infrarroja [8, 51].

2.11.4 Propiedades eléctricas

En su forma estequiométrica es un aislante por su poca cantidad de portadores de carga, sin embargo debido a las vacancias de oxígeno en su estructura que actúan como donantes de electrones se clasifica como un semiconductor tipo n. Presenta baja resistividad eléctrica, del orden de 10^{-3} a $10^{-2} \Omega \text{ cm}$, una concentración de portadores de carga del orden de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} y movilidad entre 5 - $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [55]. Para mejorar sus propiedades eléctricas se puede dopar con elementos como Sb [7, 13,

56], Cd [36], F [14, 16, 57], entre otros, ya que la adición de estos elementos puede incrementar la concentración de los portadores de carga.

En películas de SnO_2 dopadas con Sb (Antimonio) obtenidas por la técnica sol-gel Lekshmy *et al.* [13], reportan que al aumentar la cantidad de Sb, la resistividad eléctrica disminuye de 1.1205 a $1.982 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$, debido al aumento de los electrones de conducción, sin embargo la cristalinidad se vio afectada ya que los parámetros de red así como el tamaño de cristalito disminuyen con el aumento de dopante, debido a los esfuerzos en la película por la diferencia entre los radios iónicos de Sn^{+4} y Sb^{+5} con valores de 0.083 y 0.074 nm respectivamente. Otra propiedad afectada fue la transmitancia que disminuye de 90% a 72% debido al aumento de rugosidad en la superficie y cambios de color azul ligero a azul más fuerte con el incremento de Sb.

Gurakar *et al.* [56] obtuvieron películas policristalinas de SnO_2 dopadas con Sb mediante la técnica de rocío pirolítico, en sus resultados reportan que la concentración del dopante modifica la orientación preferencial en los cristales, ya que al aumentar la cantidad de dopante, la intensidad del plano cristalino (211) aumenta. También justifican que la transmitancia disminuye, debido al aumento en la absorción por los electrones libres.

2.11.5 Aplicaciones

Debido a su baja resistividad eléctrica y alta transparencia a la radiación visible, el SnO_2 tiene aplicaciones en el área energética en contactos eléctricos transparentes en celdas solares [9, 15], por su índice de refracción en el rango de 1.8 a 2.0 puede ser utilizado como película antirreflectora en celdas solares de silicio [33].

Otra aplicación es como sensor de gases [58, 59], ya que cuando absorbe oxígeno los electrones de la superficie son transferidos, formando aniones O_2^- , O^- o O^{2-} disminuyendo su conductividad eléctrica. Por otro lado, el oxígeno absorbido disminuye cuando reacciona con gases reductores como el H_2 y CO , aumentando la conductividad eléctrica [60].

Además, debido a su capacidad de reflejar la radiación IR, el SnO_2 tiene aplicaciones como espejo de calor para controlar la temperatura al interior de un espacio cerrado [33], por ejemplo, en ventanas para conservar el calor sin afectar el paso de la luz visible [8], particularmente en lugares donde la temperatura exterior es baja. Otras aplicaciones son en dispositivos optoelectrónicos, ventanas inteligentes (electrocrómicas) y como fotocatalizador para la degradación compuestos orgánicos [61].

2.12 Óxido de plata (Ag_2O)

Otros óxidos con aplicaciones en el área energética y de salud son los de la plata, algunos son: Ag_2O , Ag_3O_4 , AgO , Ag_4O_3 , Ag_2O_3 y el Ag_4O_4 . En particular, Ag_2O es el más estable termodinámicamente [35, 62]. Se han obtenido películas de Ag_2O por pulverización catódica reactiva [35, 62, 63], láser pulsado [64], depósito por baño químico, entre otras. También se han sintetizado partículas de estos óxidos mediante reacciones de óxido-reducción entre nitrato de plata con hidróxido de sodio o borohidruro de sodio [65]. En los siguientes párrafos se presentan las propiedades del Ag_2O .

2.12.1 Propiedades físicas y químicas

Diversos estudios muestran que el Ag_2O tiene baja estabilidad térmica ya que se descompone en Ag y O_2 , en películas delgadas depositadas por pulverización catódica de RF, se reporta que la temperatura del sustrato a la cual ocurrió esta transformación fue a 150°C [35]. En cuanto a tratamientos térmicos después del depósito de las películas se reporta que a 200°C parte del Ag_2O es convertido en Ag , además que la apariencia de las películas cambia de transparentes a opacas por la presencia de Ag metálica en ellas [62]. Por su parte Gao *et al.* [66] reporta que la temperatura de descomposición térmica del Ag_2O es de 200°C en películas crecidas por pulverización catódica DC.

2.12.2 Propiedades cristalográficas

El Ag_2O presenta estructura cúbica isomorfa de la Cuprita (Cu_2O) con $a=4.27 \text{ \AA}$, donde el oxígeno tiene una estructura centrada en el cuerpo y los átomos de plata presentan

un arreglo cúbico centrado en las caras (ccc) [67], ver Figura 2.9. De acuerdo con Narayana *et al.* [35], la cristalinidad de las películas de Ag_2O formadas por pulverización catódica reactiva de RF sobre vidrio, se ve afectada por la temperatura del sustrato, ya que a temperatura ambiente se obtuvieron películas de Ag_2O policristalinas con estructura cúbica, mientras que a 100°C se mejoró la cristalinidad, a 150°C se obtuvo una mezcla de fases de Ag_2O y Ag y a 200°C se obtuvo Ag metálica.

Otro factor que afecta la estructura cristalográfica es la cantidad de oxígeno durante el proceso de crecimiento. Esto lo reportan Pierson y Rousselot [62], quienes crecieron películas de Ag_2O por pulverización catódica de RF, variando los flujos de oxígeno en un intervalo de 0 a $15\text{ cm}^3/\text{min}$. Ellos reportan que de 1 a $7\text{ cm}^3/\text{min}$ se formaron una mezcla de fases de Ag y Ag_2O , mientras que a $8\text{ cm}^3/\text{min}$ se obtuvo únicamente Ag_2O . Mehdi *et al.* [63], coincide con Pierson y Rousselot ya que en sus conclusiones mencionan que a diferentes presiones parciales de O_2 se obtienen distintos óxidos de plata, así como cambios en las orientaciones preferenciales de crecimiento.

Por su parte, Gao *et al.* [68] crecieron películas de Ag_2O por pulverización catódica de RF sobre vidrio a 200°C y encontraron que en un intervalo de relaciones de flujos de oxígeno y argón (O_2/Ar) entre 0.553 y 0.667 se formaron películas policristalinas con una composición de Ag_2O mayor a 90%, con orientación preferencial en $\langle 111 \rangle$, mientras que con una relación de 0.700 el contenido de Ag_2O disminuyó a 74.5 %.

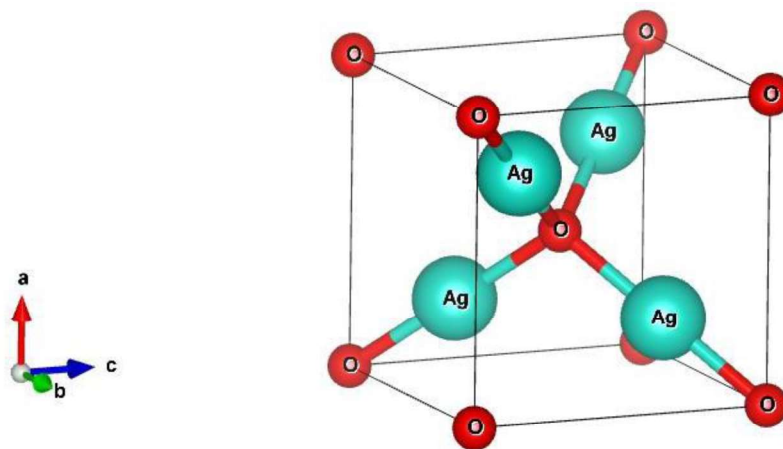


Figura 2.9. Celda unitaria del Ag_2O . Estructura realizada con el programa VESTA [53] con datos tomados de [69].

2.12.3 Propiedades ópticas

El Ag_2O tiene una diferencia energética entre sus bandas de valencia y conducción de 1.2 eV [62], sin embargo, a través de diversos estudios se ha encontrado que para películas de Ag_xO este valor cambia en un rango de 1.2 a 3.4 eV [35, 62, 63, 70], esta variación se debe a cambios en la estequiometría, fases cristalinas y propiedades que dependen de la técnica y condiciones de crecimiento. En cuanto a la transmitancia en películas de Ag_2O , Gao *et al.* [68] reportan que fue mayor a 70% en el infrarrojo cercano y que decrece fuertemente en la región visible, debido a esto no fueron aptas para aplicaciones como conductores transparentes.

2.12.4 Propiedades eléctricas

El Ag_2O es un semiconductor tipo-p [62], en este tipo de semiconductores se dispone de huecos que permiten que los electrones se muevan a través de ellos. La conductividad eléctrica de las películas de óxidos de plata depende de las fases cristalinas presentes y de la microestructura. Narayana *et al.* [35] reporta una resistividad eléctrica de $5.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ para películas de Ag_2O crecidas por pulverización catódica de RF a temperatura ambiente, al aumentar la temperatura del sustrato a 100°C se mejoró la cristalinidad y la resistividad eléctrica disminuyó a $3.0 \times 10^{-3} \Omega\text{ cm}$.

2.12.5 Aplicaciones

Debido a sus propiedades el Ag_2O presenta diversas aplicaciones, algunas de ellas en el área de la salud y energética, las cuales se describen a continuación.

2.12.5.1 Salud

Se han realizado investigaciones en partículas y en películas delgadas de Ag_2O para aplicaciones como agente antibacteriano. En este sentido Wang *et al.* [65] sintetizaron partículas de este óxido por métodos químicos. Al realizar pruebas biológicas reportan que el crecimiento de la bacteria *E. coli* se inhibe por la presencia de las partículas, además la morfología influye en la actividad antibacteriana debido a que las facetas

expuestas cambian dependiendo la forma de la partícula. Concluyen que la faceta {100} es más reactiva (mayor energía superficial) que la {111} lo que favorece la disolución de iones de Ag^+ que es un agente tóxico capaz de matar bacterias.

2.12.5.2 Energéticas

Otra de sus aplicaciones es como fotocatalizador para la degradación de contaminantes orgánicos. Uno de los estudios sobre la actividad fotocatalítica del Ag_2O es el de Wang *et al.* [71] en el cual soluciones acuosas de naranja de metilo con Ag_2O se sometieron a radiación visible, mostrando una alta eficiencia en la degradación del colorante, además se encontró que es estable, ya que mantuvo su actividad fotocatalítica después de varios experimentos de decoloración.

Otro campo de aplicación es el almacenamiento óptico de datos, ya que estudios recientes muestran que nano partículas y películas delgadas de óxidos de plata presentan emisión por fotoactivación después de haberse sometido a radiación electromagnética con longitudes menores a 520 nm [72].

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental en este trabajo se realizó preparando un blanco de estaño (Sn) y los substratos de polietileno de baja densidad (PEBD), mientras que el blanco de Ag fue adquirido, de los cuales se analizó su composición química y estructural, posteriormente mediante pulverización catódica reactiva de RF se formaron películas de SnO_x y AgO_y , las cuales fueron analizadas para determinar sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas. En las siguientes secciones se describen cada una de estas etapas.

3.1 Reactivos y Materiales

Para el crecimiento de las películas de SnO_x y AgO_y , los materiales empleados fueron: blancos de estaño (Sn) y de plata (Ag) y polietileno de baja densidad (PEBD). A continuación se describen estos materiales.

3.1.1 Estaño

Con la finalidad de disminuir costos, el blanco de estaño se realizó a partir de soldadura de estaño y antimonio (Sb) con porcentaje atómico de 95 y 5 respectivamente, la cual se colocó en un molde, se calentó en una mufla hasta que se fundió, se dejó enfriar y después por un proceso de mecanizado se le dio forma circular con diámetro de 2.54 cm y 0.32 cm de espesor.

3.1.2 Plata

Se utilizó un blanco de Ag marca Kurt J.Lesker, con pureza de 99.99%, diámetro de 2.54 cm, 0.3175 cm de espesor.

3.1.3 Polietileno

Se utilizaron substratos de PEBD comercial, para ello se hicieron cortes de 3.4 cm². Después se realizaron dos lavados, el primero fue usando una solución de agua-etanol (70:30) y posteriormente con agua desionizada. Ambos lavados se llevaron a cabo en

un baño ultrasónico durante 10 min, finalmente se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.2 Equipo experimental

Para el crecimiento de las películas se utilizó un equipo de pulverización catódica Intercovamex TE18, que cuenta con una cámara de acero inoxidable conectada a una bomba mecánica y una bomba turbo molecular para evacuación de gases. Como medidores de presión se tiene un medidor tipo Pirani y un medidor de cátodo frío. Se cuenta con una fuente de RF. Dentro de la cámara de acero inoxidable, como se muestra en la Figura 3.1, se encuentra montado un magnetrón donde es colocado el blanco, el cual debe tener 2.54 cm de diámetro y 0.3175 cm de espesor, el magnetrón cuenta con un sistema de enfriamiento con agua. Frente al blanco a una distancia de 4.5 cm se encuentra el porta-muestra, donde es colocado el sustrato sobre el cual se deposita el material eyectado del blanco. Entre el blanco y el porta-muestra se encuentra un obturador el cual impide el depósito de material en el sustrato principalmente durante la limpieza del blanco. La cámara está conectada al sistema de vacío y cuenta con una tubería por donde se inyectan los gases de trabajo, que son regulados por un controlador de flujo-masa.

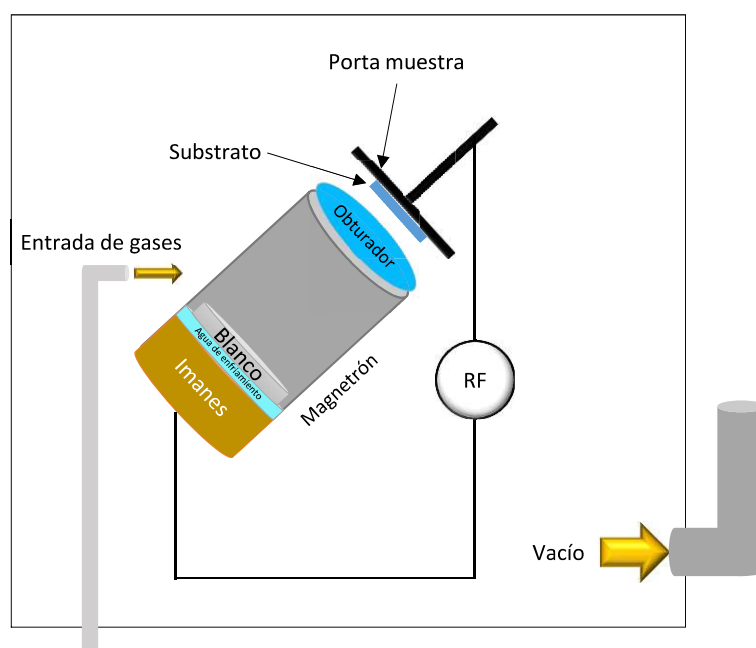


Figura 3.1 Esquema de la cámara de crecimiento de películas y sus componentes. Autoría propia.

3.3 Condiciones del crecimiento de películas delgadas de SnO_x y AgO_y

El proceso de crecimiento de las películas inicia colocando dentro de la cámara el blanco y el sustrato a una distancia de 4.5 cm entre ellos. La cámara se evacua hasta una presión de 6.75×10^{-3} Pa, después se introducen flujos de O_2 y Ar de 10 y 90 cm^3/min respectivamente, para conseguir una presión de trabajo de 11.2 Pa. Posteriormente, se genera la descarga de plasma a 50 W y se mantiene el obturador cerrado durante 5 min para limpiar la superficie del blanco, transcurrido este tiempo comienza el crecimiento de películas de SnO_x y AgO_y durante cinco intervalos de tiempo, en el caso del SnO_x fueron de 15, 30, 45, 60 y 75 min, mientras que para el AgO_y fueron de 1, 3, 5, 10 y 15 min.

3.4 Técnicas de caracterización

Se realizaron análisis cualitativos y cuantitativos a las películas de SnO_x y AgO_y para determinar sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas. A continuación, se describen las técnicas de análisis empleadas.

3.4.1 Microscopia electrónica de barrido

Esta técnica de análisis se basa en la interacción de un haz de electrones y el material analizado, provocando la emisión de electrones secundarios, Auger, retrodispersados, rayos X y luz visible. Los electrones secundarios generados a una distancia entre 1-5 nm de profundidad en muestras de metales, producen señales y mediante un detector dan información de la morfología y composición de la muestra [73].

En este trabajo, la morfología de las películas de SnO_x , AgO_y y PEBD se analizó con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM IT 100, las mediciones de espesor y diámetro de grano se realizaron con micrografías procesadas en los programas de acceso libre measureIT® e ImageJ respectivamente.

3.4.2 Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

Esta técnica se puede llevar a cabo en los equipos de microscopía electrónica de barrido utilizando sus cámaras de vacío, en los cuales cuando una muestra es

bombardeada por un haz de electrones se genera la emisión de radiación de rayos X [74], que proviene de las transiciones electrónicas entre los niveles de energía $n=1, 2$ y 3 (M, K, L). Debido a que cada elemento atómico tiene una energía de transición característica, la longitud de onda indica la identidad del elemento y la intensidad de la emisión mide la cantidad del elemento presente [75].

Por medio de esta técnica se realizó el análisis elemental de las películas SnO_x , AgO_y y PEBD utilizando una sonda JEOL acoplada al microscopio electrónico de barrido JEOL JSM IT 100.

3.4.3 Espectroscopia infrarroja- ATR

Esta técnica ayuda a conocer la estructura química de una molécula, se basa en que cuando las vibraciones naturales del enlace entre dos átomos de una molécula coinciden con la frecuencia de la radiación infrarroja, tiene lugar la absorción de la radiación, la cual ocasiona amplitudes en las vibraciones naturales de las moléculas. La frecuencia de absorción da información de los átomos y grupos funcionales presentes en la muestra [76].

El análisis de la estructura química de las películas de SnO_x , AgO_y y PEBD se realizó con un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR en modo ATR con una celda de diamante en el intervalo de $550\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

3.4.4 Espectroscopia UV-Vis

El análisis por esta técnica se basa en la absorción de radiación visible o ultravioleta por especies atómicas o moleculares, la cual ocurre cuando los electrones de enlace son excitados y debido a que cada sustancia absorbe a longitudes de onda específicas y la absorción guarda una relación casi siempre lineal con la concentración de la sustancia de análisis, esta técnica es utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras orgánicas e inorgánicas [76].

El estudio de la absorción electromagnética de las películas SnO_x , AgO_y y PEBD se realizó con espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution® 600 UV-Vis de reflectancia

difusa con lámparas de deuterio y tungsteno, en un Intervalo de longitud de onda de 190 a 850 nm.

3.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica de análisis se basa en que al irradiar la superficie de un material con rayos X, estos penetran en sus átomos y desprenden electrones con energía cinética que depende de la energía de enlace del orbital atómico de donde proceden y de la energía de los rayos X incidentes [77]. Los equipos de XPS miden la energía cinética de los electrones que abandonan sus átomos. Si la energía de los rayos X es conocida, la energía de enlace del orbital atómico (BE) puede ser calculado mediante la ecuación 3.1 y debido a que cada elemento químico tiene un conjunto único de energías de enlace se puede conocer la composición elemental, tanto cuantitativa como cualitativa, además proporciona información para identificar el estado químico de los materiales analizados.

$$BE = h\nu - KE - \Phi_s \quad (3.1)$$

Donde:

$h\nu$ = energía del fotón de rayos X

BE = energía de enlace del orbital atómico

Φ_s = función de trabajo

KE = energía cinética de los electrones emitidos

Se utilizó un espectroscopio XPS Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al para identificar y cuantificar los estados químicos superficiales de las películas SnO_x y AgO_y y los blancos de Sn y Ag.

3.4.6 Difracción de rayos-X

Esta técnica permite obtener información de la estructura cristalina de una muestra. Al incidir rayos X en una muestra, estos serán reflejados por los diferentes planos de su estructura, si estas ondas están en fase habrá una interferencia constructiva, lo que

genera picos de difracción. La ley de Bragg es la condición necesaria para que ocurra difracción [44]. La ecuación de esta ley es:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (3.2)$$

Donde:

n = orden de difracción y es un número entero

d = distancia entre planos cristalinos paralelos

λ = longitud de onda

Θ = ángulo entre la normal al plano cristalino y el haz de rayos X

El análisis de difracción de rayos X en las películas de SnO_x , AgO_y y PEBD se realizó en un difractómetro Discover D8 en un intervalo 2Θ entre 10° y 90° , con un tamaño de paso de 0.041045 grados. Las películas se montaron sobre un vidrio en el portamuestras. Para evitar interferencia el vidrio fue analizado y se descartaron los picos correspondientes a este material.

3.4.7 Conductividad eléctrica: método de las cuatro puntas

Este método es utilizado para medir la resistencia eléctrica en películas semiconductoras, se mide a través de cuatro contactos (puntas) los cuales generalmente se encuentran equidistantes, la corriente eléctrica fluye a través de las puntas externas, mientras que las puntas internas miden el voltaje a través del material, ver Figura 2.2. Mediante la ley de Ohm es posible calcular la resistividad eléctrica (ρ) del material por medio de la ecuación 3.4, si las puntas se encuentran equidistantes se aplica la ecuación 3.5 y 3.6 para calcular la resistividad y conductividad eléctrica respectivamente [78].

$$\rho = \frac{2\pi}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2+d_3} + \frac{1}{d_1+d_2} + \frac{1}{d_3}} * \frac{V}{I} \quad (3.4)$$

Si las distancias son equidistantes la ecuación queda:

$$\rho = \frac{2\pi d * V}{I} \quad (3.5)$$

Mientras que la conductividad eléctrica del material está dada por:

$$\sigma = \frac{I}{V \cdot 2\pi d} \quad (3.6)$$

Donde:

d = distancia entre puntas

V = voltaje medido entre las puntas interiores

I = intensidad de la corriente aplicada a través de las puntas exteriores

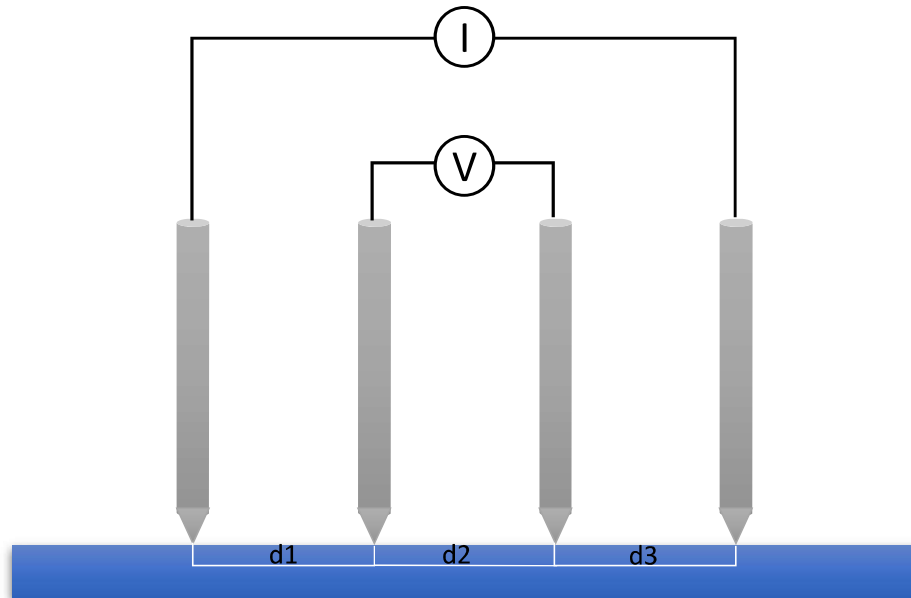


Figura 3.2. Esquema del método de cuatro puntas. Autoría propia.

Para la medir la conductividad eléctrica de las películas se utilizó una unidad fuente/medidor marca Keithley Modelo 2450 SourceMeter®, en el cual se estableció una corriente del orden de μA para obtener como respuesta la caída de voltaje en la muestra proporcional a su conductividad eléctrica.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados del análisis mediante las técnicas de caracterización indicadas en la sección 3.4 de las películas de SnO_x y AgO_y formadas por pulverización catódica. Primero se muestran los resultados correspondientes a SnO_x y posteriormente a AgO_y .

4.1 Crecimiento de películas de SnO_x sobre Polietileno de Baja Densidad (PEBD)

Las películas de SnO_x como ya se ha mencionado se crecieron durante 15, 30, 45, 60 y 75 min conforme al procedimiento descrito en la Sección 3.3. En cada película se estudió la morfología, composición elemental y espesor, estructura química, estados químicos, absorción electromagnética, energía de activación, estructura cristalina y conductividad eléctrica, cuyos resultados se presentan a continuación.

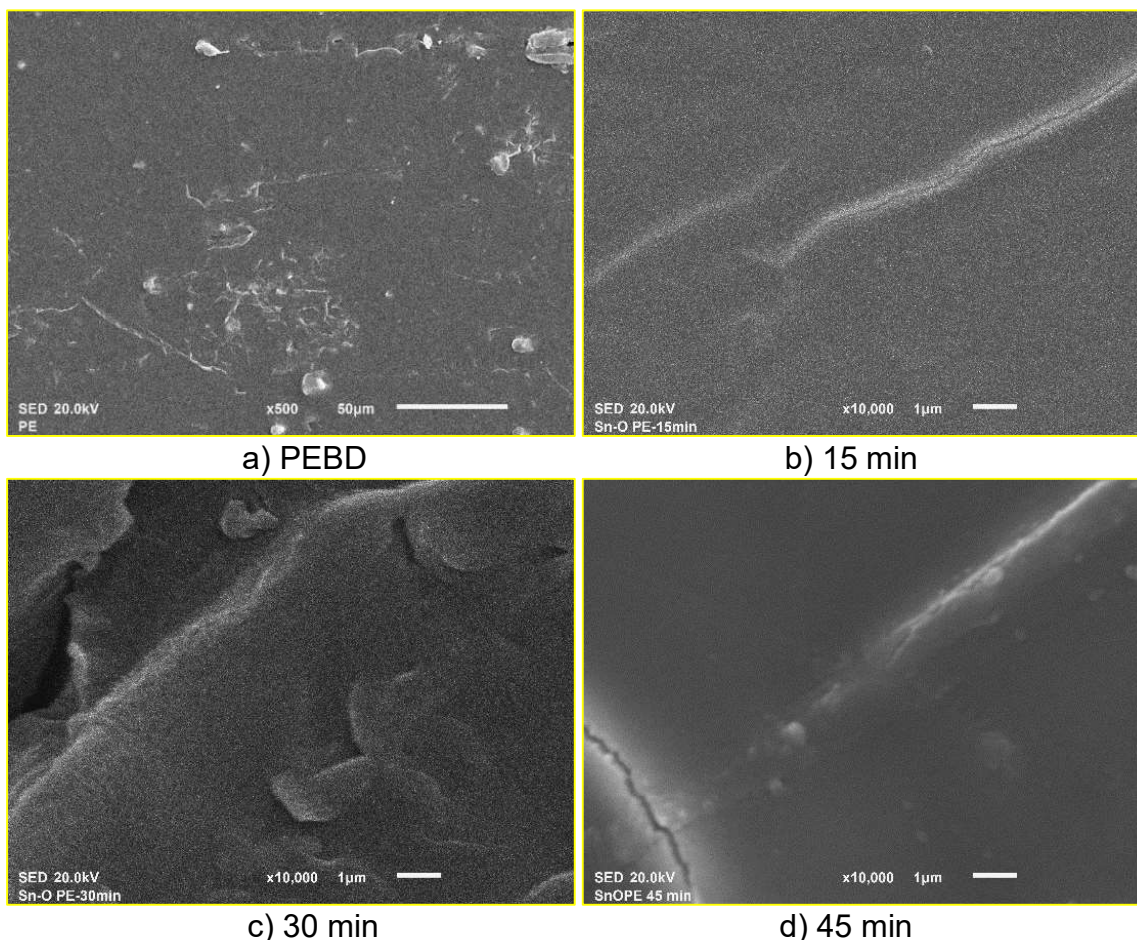
4.1.1 Análisis morfológico

La Figura 4.1a corresponde a la superficie del PEBD sin película de óxido de estaño a 500x. Se observa una morfología con áreas lisas y otras con rugosidades que probablemente se generaron durante la manipulación del material y/o a la presencia de impurezas. La película de SnO_x que creció durante 15 min sobre PEBD a 10000x se presenta en la Figura 4.1b, se observa una morfología lisa donde el óxido de estaño cubre totalmente al polietileno, además sobre la superficie hay una fractura del SnO_x que probablemente se generó debido a la morfología que presentaba el polímero antes de la película.

Al incrementar el tiempo de crecimiento de SnO_x sobre PEBD también aumenta la temperatura del sustrato, el cual se contrae y expande por calentamiento y enfriamiento durante el crecimiento de las películas, aumentando la tensión y contribuyendo a su agrietamiento, lo que puede ser otra de las causas que provocan las grietas y/o fracturas. Este mismo comportamiento se observó en la película crecida a 30 min cuya morfología se muestra en la Figura 4.1c, en donde se observa una morfología lisa con algunas grietas, además, se puede ver un valle lo que posiblemente

se debió a la morfología del polímero. Para los tiempos de 45, 60 y 75 min, las grietas tienden a prolongarse a través de la superficie, ya que al aumentar el tiempo de crecimiento incrementa la temperatura, provocando mayor tensión en las películas generando más fracturas, como se observa en las Figuras 4.1d-f.

Debido a que la morfología de las películas de SnO_x es lisa y no se observan hemisferios, es posible que el mecanismo de crecimiento sea Van der Merwe indicando una fuerte interacción entre el sustrato y el óxido metálico provocando que se forme una monocapa que cubre totalmente al sustrato antes de que se forme otra. Además, es posible que las películas presenten una estructura cristalina amorfa, debido a la morfología lisa de las películas [3], la fuerte interacción entre el sustrato y el SnO_x impidiendo la movilidad de las especies químicas y a que no se observaron planos cristalinos mediante la técnica de difracción de rayos X (por lo que no se presentan los difractogramas).



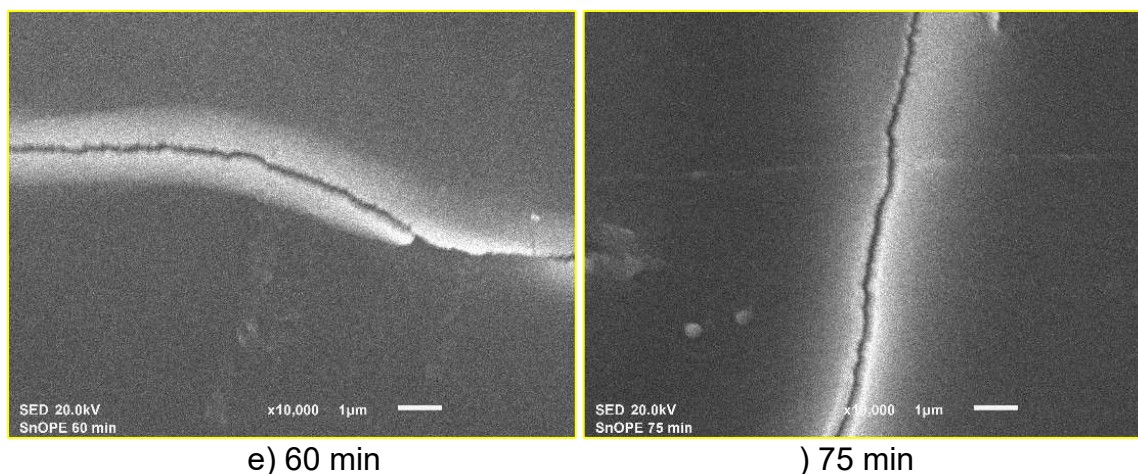
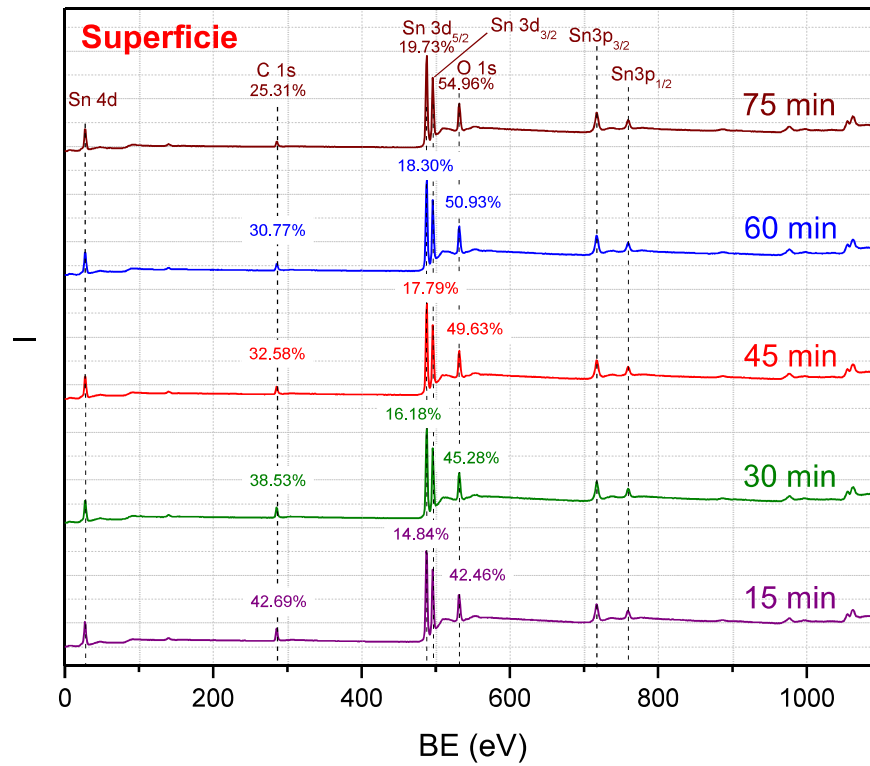


Figura 4.1. Morfología de PEDB sin y con películas delgadas de SnO_x crecidas durante: 15, 30, 45, 60 y 75 min a 10000x.

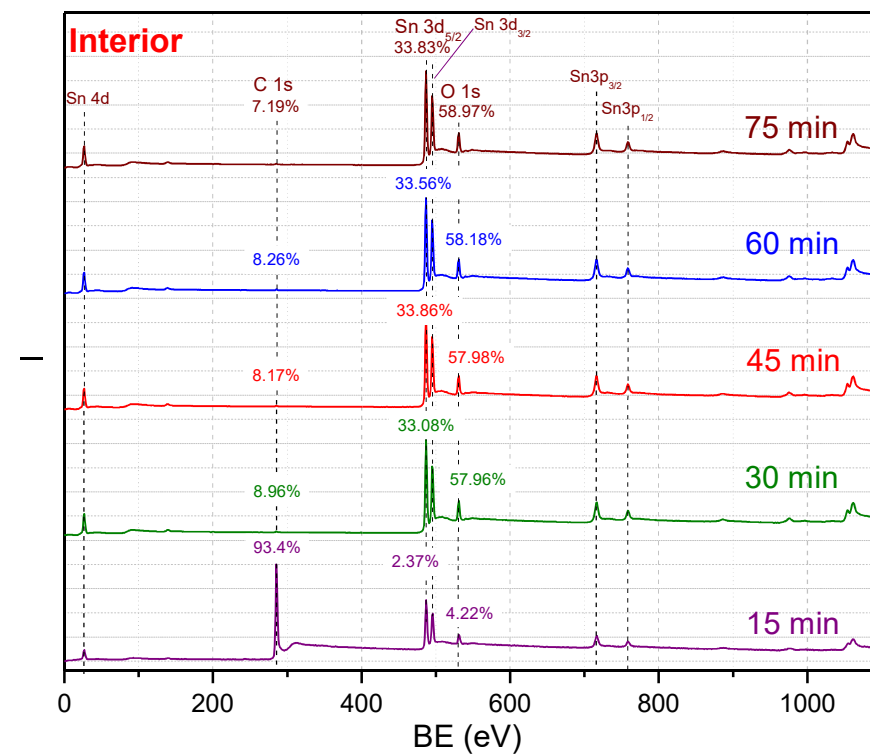
4.1.2 Análisis elemental y espesor

En la Figura 4.2a y b se presentan los espectros amplios obtenidos por XPS en la superficie (0 s de erosión) y en el interior (180 s de erosión) de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min, donde se identificaron estaño (Sn), oxígeno (O) y carbono (C), cuyos porcentajes atómicos se presentan en la Tabla 4.1, mientras que en la Figura 4.3 se presenta la tendencia de los porcentajes atómicos en función del tiempo de crecimiento. Como se puede observar en la superficie y al interior la mayor contribución atómica es el oxígeno en las películas de 30 a 75 min. En la superficie de la película de 15 min el carbono y oxígeno con porcentajes similares cercanos a 42% presentaron la mayor participación, mientras que al interior con 93.4% fue el carbono, posiblemente porque esta película es la de menor tiempo de crecimiento y espesor, por lo que es posible que se cuantifique parte del carbono del sustrato.

En general, el análisis en la superficie mostró que el porcentaje de O y Sn aumentó lentamente con el tiempo de crecimiento, mientras que el de C disminuyó. Al interior de 15 a 30 min aumentó fuertemente el porcentaje de Sn y O, mientras que el de C disminuyó de 93.4% a 8.96%. De 30 a 75 min los porcentajes atómicos de Sn, O y C se mantienen casi constantes en aproximadamente 34%, 58% y 8%, respectivamente.



a)



b)

Figura 4.2. Espectros amplios XPS de las películas de SnO_x crecidas durante: 15, 30, 45, 60 y 75 min. (a) superficie y (b) interior.

Tabla 4.1. Porcentajes atómicos de Sn, O y C en las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min, obtenidos por XPS en la superficie e interior.

Tiempo (min)	% Atómico					
	Sn		O		C	
	Superficie	Interior	Superficie	Interior	Superficie	Interior
15	14.84	2.37	42.46	4.22	42.69	93.4
30	16.18	33.08	45.28	57.96	38.53	8.96
45	17.79	33.86	49.63	57.98	32.58	8.17
60	18.3	33.56	50.93	58.18	30.77	8.26
75	19.73	33.83	54.96	58.97	25.31	7.19

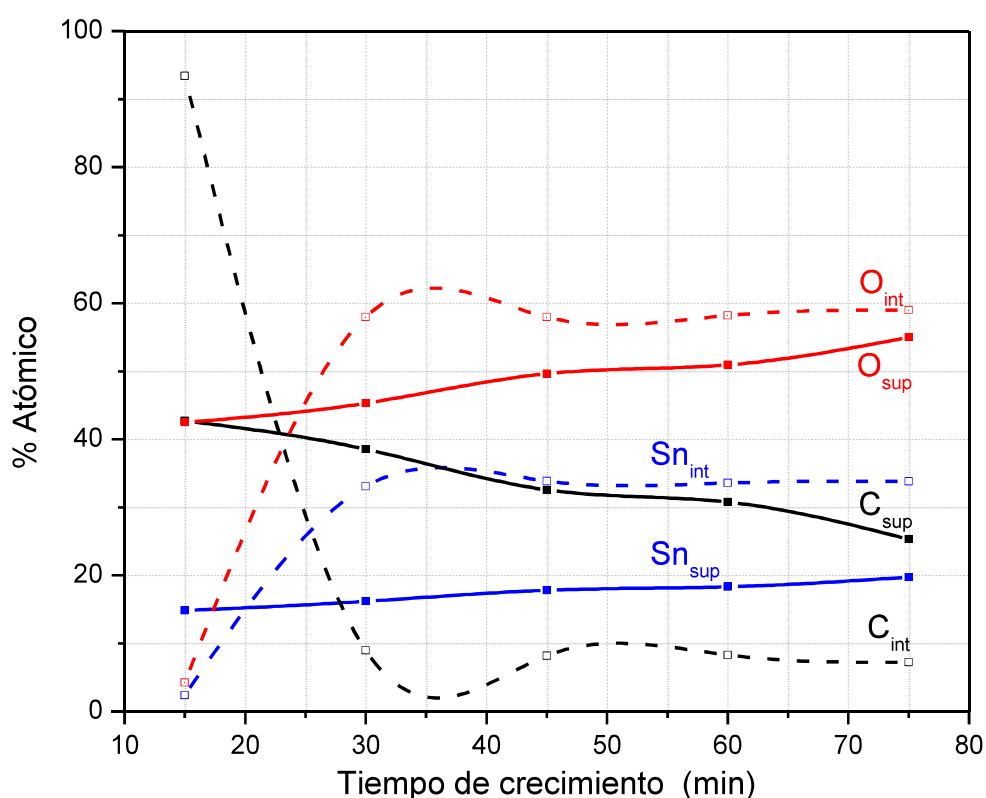


Figura 4.3. Porcentajes atómicos de Sn, O y C en la superficie (sup) e interior (int) de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min.

En base a los % atómicos de O y Sn obtenidos por XPS, se calculó la relación atómica de O/Sn en la superficie e interior de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min, la cual se presenta en la Figura 4.4, como se puede observar, se encontró que en la superficie de la película crecida a 15 min la relación atómica fue de 2.86, mientras que al aumentar el tiempo de crecimiento el contenido permanece prácticamente constante en valores cercanos a 2.80. Al interior la relación O/Sn para la película crecida durante

15 min fue de 1.78 y a tiempos de crecimientos mayores la relación permaneció en valores cercanos a 1.70.

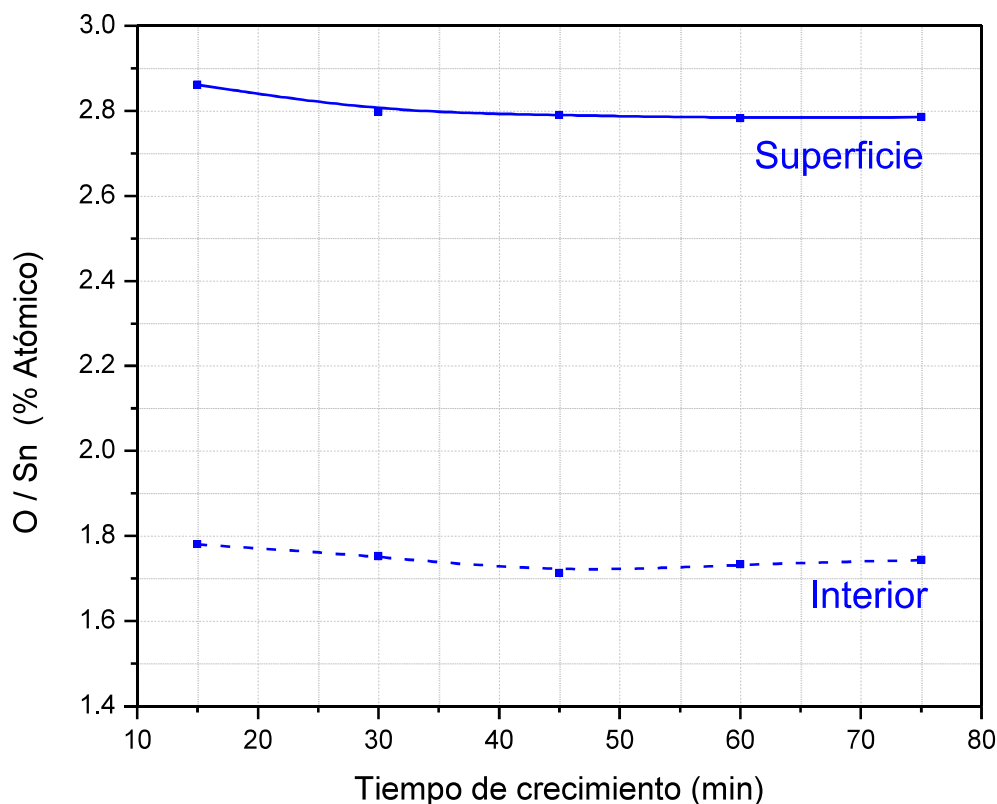


Figura 4.4. Relación atómica O/Sn en la superficie e interior de películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min.

Además, se realizó el análisis elemental en las películas de SnO_x por la técnica de EDS y se calculó la relación O/Sn, la cual se encontró que disminuye de 9.21 a 1.72 al incrementarse el crecimiento como se puede observar en la Figura 4.5.

Al comparar los resultados de XPS y EDS la relación O/Sn encontrada es diferente, excepto en la película crecida a 75 min, donde la relación O/Sn fue de 1.72 siendo muy cercana a los valores obtenidos por XPS en el interior de la película, donde se obtuvo un valor de 1.74, lo que probablemente sea debido a que en XPS se obtiene un análisis superficial de las películas, mientras que por EDS es en el volumen de la película incluyendo el substrato, por otro lado, el análisis cuantitativo por EDS se ve afectado por el espesor de la muestra y la energía del haz electrónico [79] lo que puede ser otra de las causas de las diferencias.

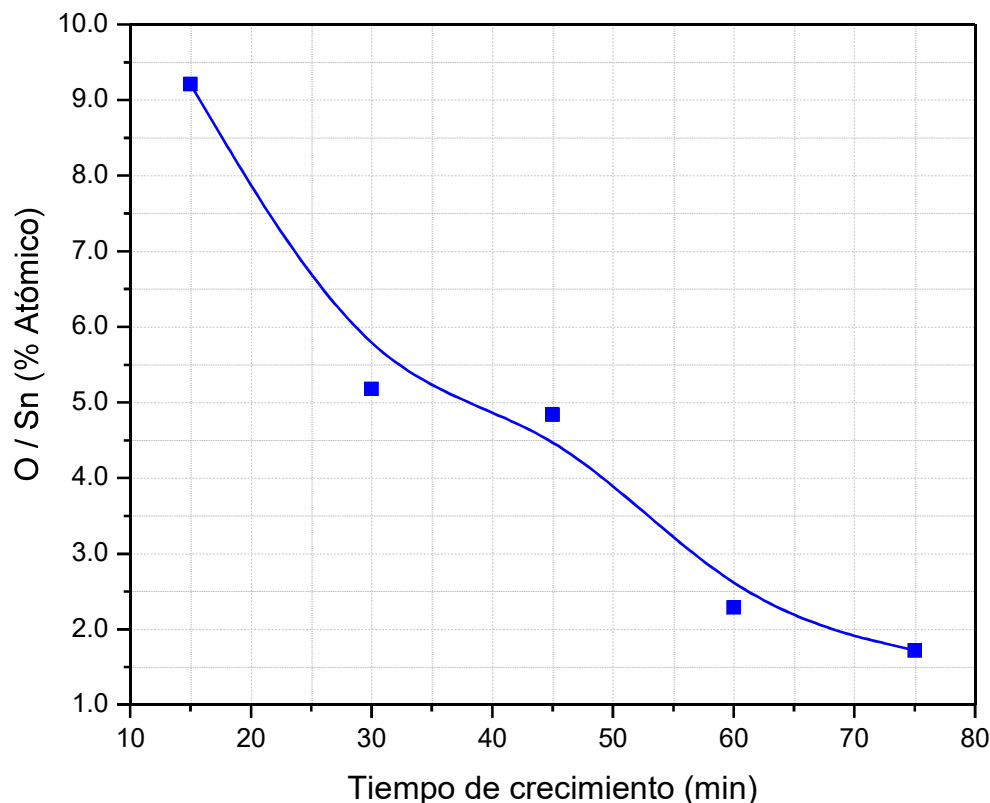


Figura 4.5. Relación atómica O/Sn obtenida por EDS de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min.

La Figura 4.6 corresponde al espesor de las películas de SnO_x en función del tiempo de crecimiento. Es importante mencionar que el espesor del PEBD se midió con un micrómetro marca Mitutoyo®. Mientras que en las películas, el espesor se midió mediante micrografías a 10000x procesadas en el programa MeasureIT®.

Para el polietileno sin depósito, el espesor es de 32.4 μm . Para las películas, al incrementar el tiempo de crecimiento el espesor aumenta, ya que a 15 min fue de 0.101 μm , mientras que a 75 min fue de 0.299 μm incrementado hasta 3 veces el espesor al llegar al máximo tiempo de crecimiento, sin embargo, a 30, 45 y 60 min el espesor fue de 0.175, 0.177 y 0.190 μm respectivamente, siendo prácticamente similares.

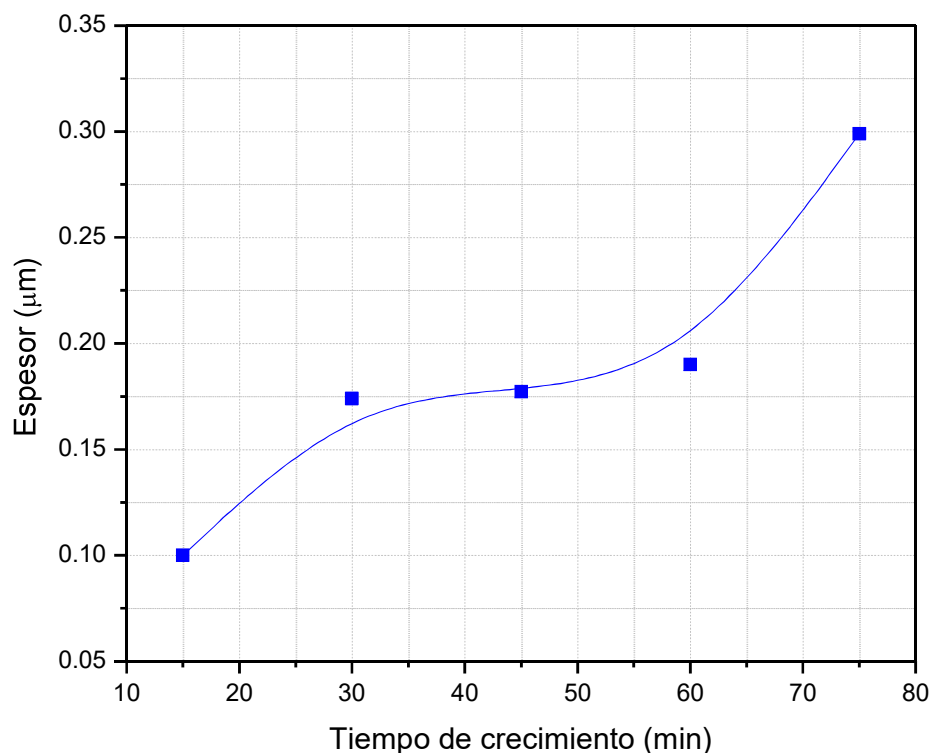


Figura 4.6. Espesor de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min.

4.1.3 Análisis estructural

La Figura 4.7 corresponde a los espectros de infrarrojo del PEBD y a las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min. Para el PEBD se observan las bandas de absorción características del enlace C-H en el polímero, en 2916 y 2849 cm^{-1} se identificaron vibraciones por estiramiento asimétrico, en 1470 y 1461 cm^{-1} se observaron movimientos de flexión y de balanceo en 729 y 717 cm^{-1} [80, 81].

Con fines comparativos se presenta el espectro del blanco después del crecimiento de las películas, que debido a la exposición al plasma reactivo posiblemente fue oxidado, presentando una fuerte banda de absorción en 603 cm^{-1} , la cual se puede deber al enlace Sn-O, ya que de acuerdo con distintos autores se encuentra entre 665 y 605 cm^{-1} [82-86], siendo muy cercano a este valor.

Dicha banda de absorción a 603 cm^{-1} fue identificada en las películas de SnO_x , encontrando que la intensidad de la absorción aumenta con el incremento en el tiempo

de crecimiento, la cual es atribuida al enlace Sn-O debido a que coincide con el blanco oxidado de Sn.

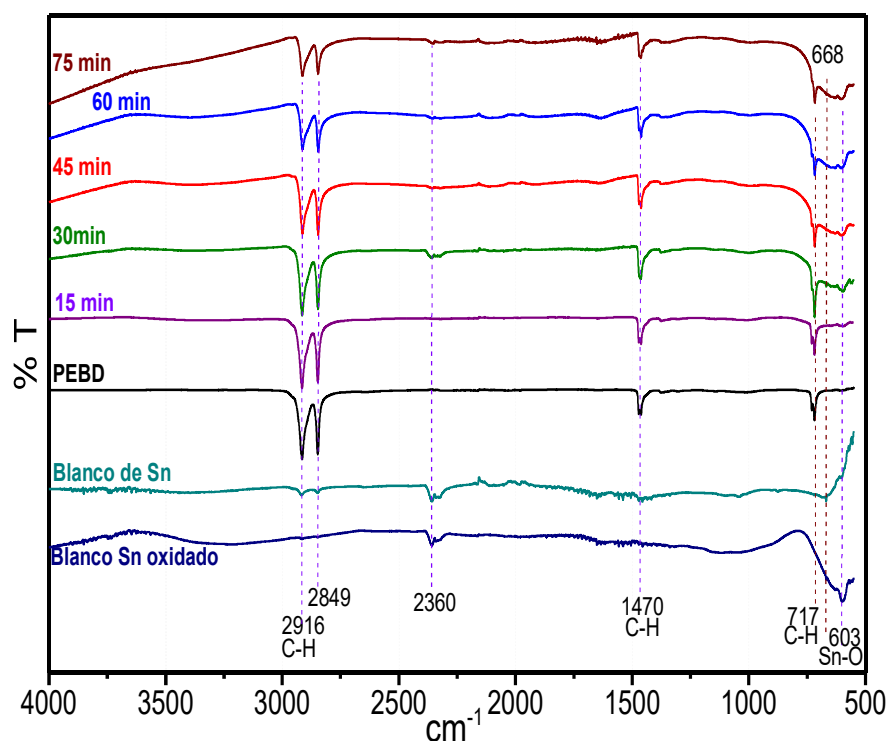


Figura 4.7. Espectros FTIR-ATR de blanco de Sn oxidado, blanco de Sn, PEBD y películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min.

4.1.4 Estados químicos de Estaño (Sn 3d)

Para determinar la composición y estados químicos del blanco de estaño y de las películas de SnO_x formadas a los diferentes tiempos de crecimiento, en ambos materiales se analizaron los espectros cercanos del orbital $\text{Sn}3d_{5/2}$ obtenidos mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

4.1.4.1 Blanco Sn

El análisis en el blanco se llevó a cabo en las zonas centro, media y exterior, como se observa en la Figura 4.8.

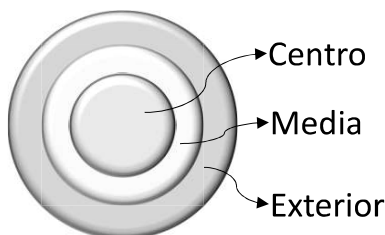


Figura 4.8. Blanco de estaño. Zona centro, media y exterior.

En la Figura 4.9 se presentan los espectros cercanos de Sn $3d_{5/2}$ en la superficie (0 s de erosión) y en el interior (385.36 s de erosión) de la zona exterior, los cuales fueron deconvolucionados con FWHM de 0.75 a 1.33 eV. La asignación de los estados químicos se realizó mediante una relación estequiométrica $x=O/Sn$ que representa la cantidad de átomos oxígeno por cada átomo de estaño, donde de acuerdo a datos reportados en la literatura [77, 87] se correlaciona x con la energía del orbital atómico (BE) de Sn $3d_{5/2}$ para estados químicos de Sn puro (Sn^0) o sin combinar y formando enlaces con el oxígeno. En la Figura 4.10 se muestra x en función de BE (eV) y en la parte superior izquierda los datos que se utilizaron para establecer la correlación.

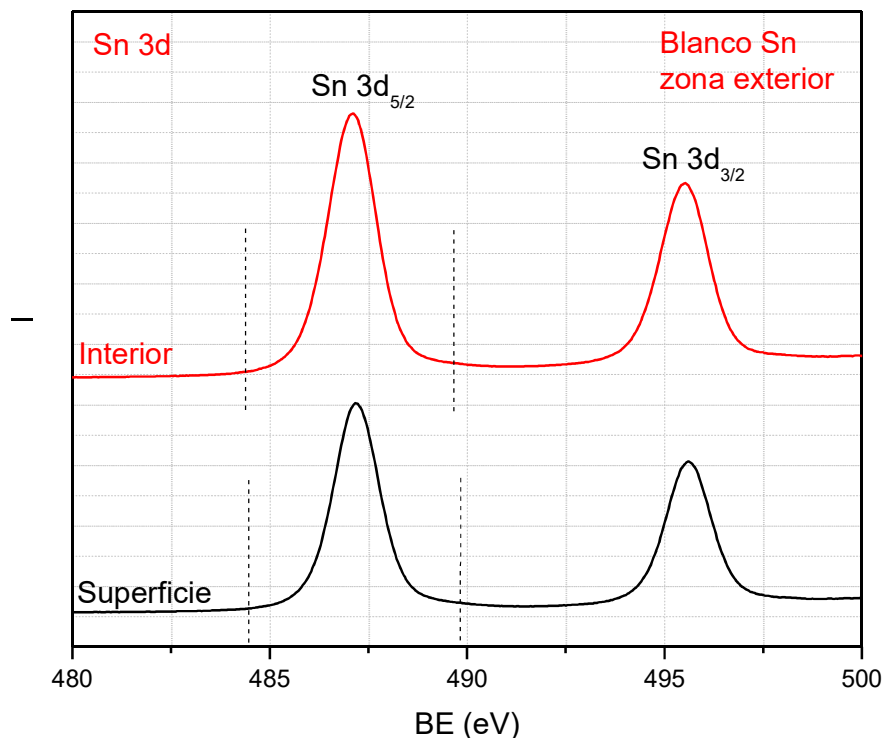


Figura 4.9. Espectros cercanos de Sn $3d_{5/2}$ en la superficie e interior de la zona exterior del blanco de Sn.

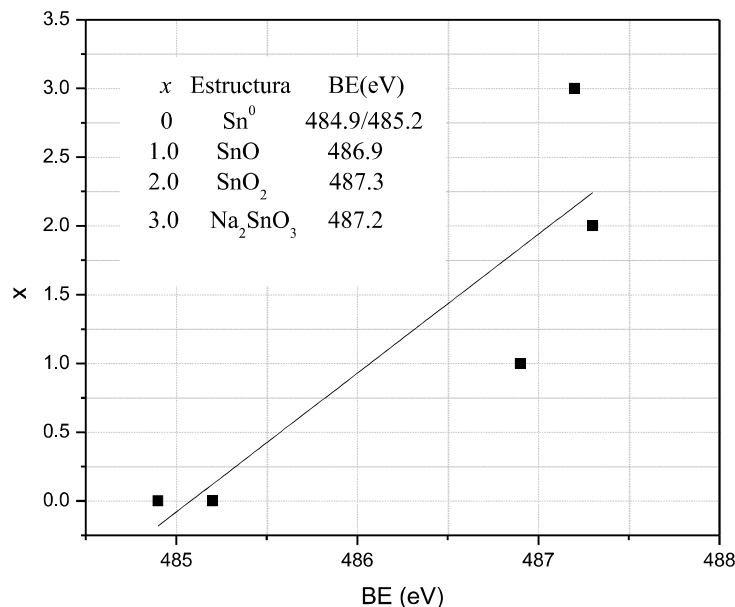
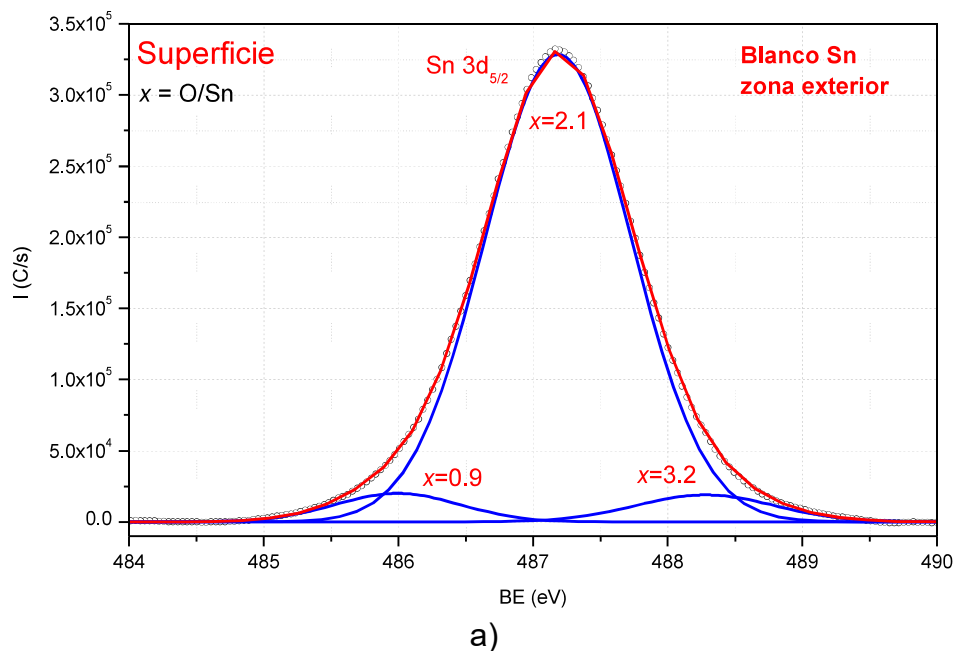
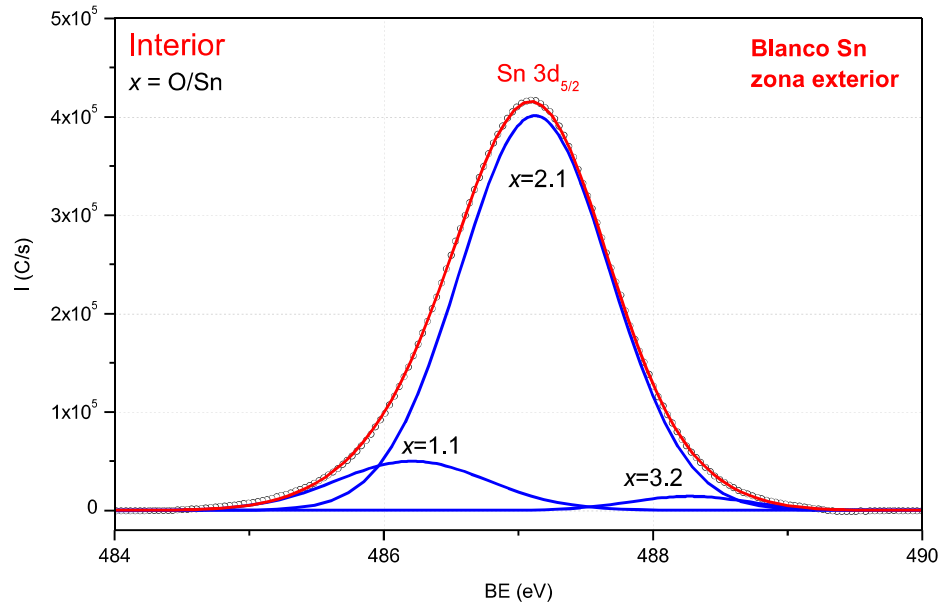


Figura 4.10. Relación estequiométrica x en función de la energía de Sn $3d_{5/2}$ del Sn⁰ y sus posibles estructuras químicas oxidadas. Los datos de BE fueron tomados de [77] y [87].

Como se observa en la Figura 4.11 los espectros Sn $3d_{5/2}$ en la superficie e interior de la zona exterior se deconvolucionaron con tres curvas Gaussianas interiores y para cada máximo energético se asignó x con los datos de la Figura 4.10. Al igual que el análisis de la zona exterior, los espectros de Sn $3d_{5/2}$ de la zona media y centro fueron deconvolucionados.





b)
Figura 4.11. Espectros cercanos de Sn $3d_{5/2}$ (a) superficie y (b) interior de la zona exterior del blanco de Sn deconvolucionados con curvas Gaussianas.

Los porcentajes de participación de los máximos energéticos encontrados en la deconvolución de las curvas de Sn $3d_{5/2}$ en la superficie e interior para cada zona del blanco y los valores promedio de x en las tres zonas se muestran en la Figura 4.12. Como se observa en la zona exterior, media y centro se encontraron estados químicos en x promedio de 0.9, 2.1, y 3.2 en 486.05 eV, 487.14 eV y 488.26 eV respectivamente. En $x=2.1$ el porcentaje de participación fue mayor al 85% para todas las zonas del blanco, excepto al interior de la zona media donde fue de 49%, ya que es la de mayor erosión durante el proceso de pulverización provocando que se limpie de los óxidos que se forman en su superficie. En $x=3.2$ el porcentaje de participación fue menor a 10%.

Los estados químicos en $x=0.9$ y $x=2.1$ pueden corresponder a SnO (valencia +2) y SnO₂ (valencia +4) respectivamente, ya que hay una diferencia menor a 0.1 eV con respecto a los valores esperados según la correlación de x encontrada. Por su parte el estado químico en $x=3.2$ puede corresponder a SnO₃.

A diferencia de la zona exterior y centro, en la zona media se encontró un estado químico en 485.0 eV y FWHM de 0.78 eV que se asignó como Sn⁰, debido a que la

energía del orbital atómico y FWHM coincidió con el valor reportado para Sn metálico [74], cuyo % de participación aumentó de 2.2 en la superficie a 26.5 en el interior. Debido a la función del magnetrón, esta zona es la de mayor erosión durante el proceso de pulverización, lo que hace que se encuentre el metal puro, el cual no fue detectado en las otras zonas.

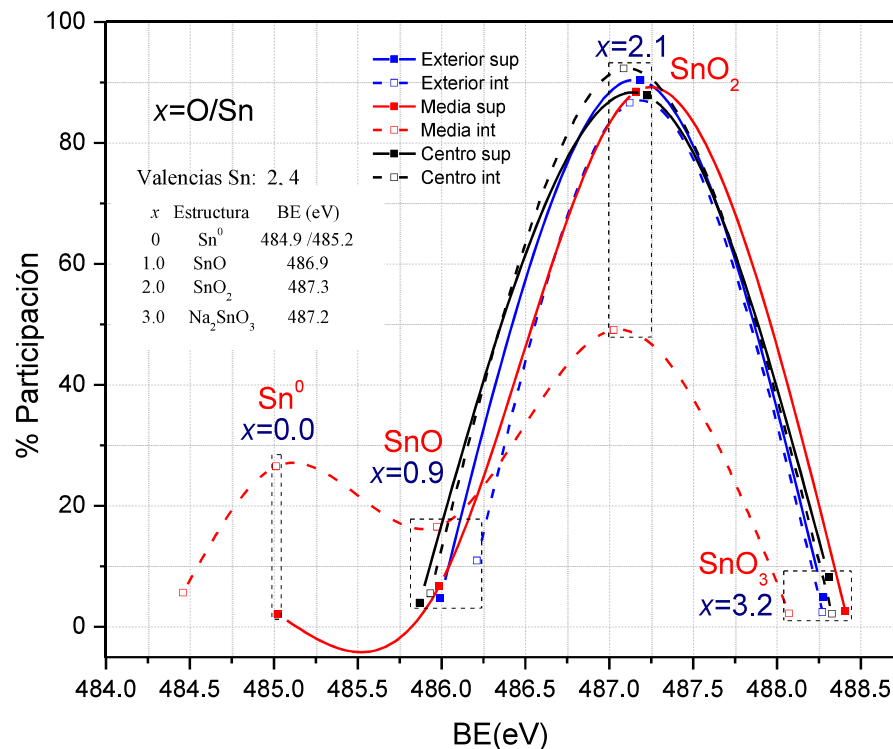


Figura 4.12. Participación de estados químicos en Sn usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Sn 3d_{5/2} del blanco de Sn en las zonas exterior, media y centro en la superficie (sup) e interior (int).

4.1.4.2 Películas de SnO_x

Por otro lado, los espectros cercanos del orbital Sn 3d_{5/2} de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min se deconvolucionaron con FWHM de 0.75 a 1.33 eV. En las Figuras 4.13 y 4.14 se presentan los comparativos de los máximos energéticos encontrados y su porcentaje de participación en la superficie (0 s de erosión) e interior (180 s de erosión) de las películas respectivamente. Como se puede observar, se encontraron tres estados químicos para cada película en la superficie e interior, de los que se obtuvo el valor de x y se promediaron para todas las películas en cada estado

químico. En la Tabla 4.2 se presentan los valores promedio de x obtenidos y su BE (eV) aproximado.

Los estados químicos en la superficie e interior en $x=2.34$ y $x=1.64$ respectivamente, presentan participación mayor al 80%, mientras que los demás estados químicos encontrados presentan participación menor a 17%. Es importante señalar que en el interior de la película crecida durante 15 min (Figura 4.14), a diferencia de las películas crecidas con mayores tiempos, se encontró un estado químico en $x=0.08$ en 485.16 eV con participación de 4.2%, el cual debe corresponder a Sn^0 , por lo que tiempos mayores de crecimiento favorecen la oxidación, además se encontraron estados químicos en x de 1.10 y 2.00 con porcentajes de participación de 28.4 y 62.9 respectivamente, los cuales corresponderían a SnO y SnO_2 .

En la Tabla 4.3 se presenta x promedio (x_{prom}) por película para cada tiempo de crecimiento, el está basado en el porcentaje de participación de cada estado químico, como se puede observar en la superficie de las películas x_{prom} aumentó de 2.28 a 2.48 por lo que conforme aumentó el tiempo de crecimiento la oxidación fue mayor, sin embargo al interior x_{prom} disminuyó ligeramente de 1.72 a 1.63 debido posiblemente a un mayor número de átomos de metal depositados a medida que aumenta el espesor de película o incrementa el tiempo de crecimiento, estos resultados son consistentes con los análisis de la composición elemental donde la relación atómica O/Sn disminuyó de 1.78 a 1.70 en el interior de las películas al aumentar el tiempo de crecimiento.

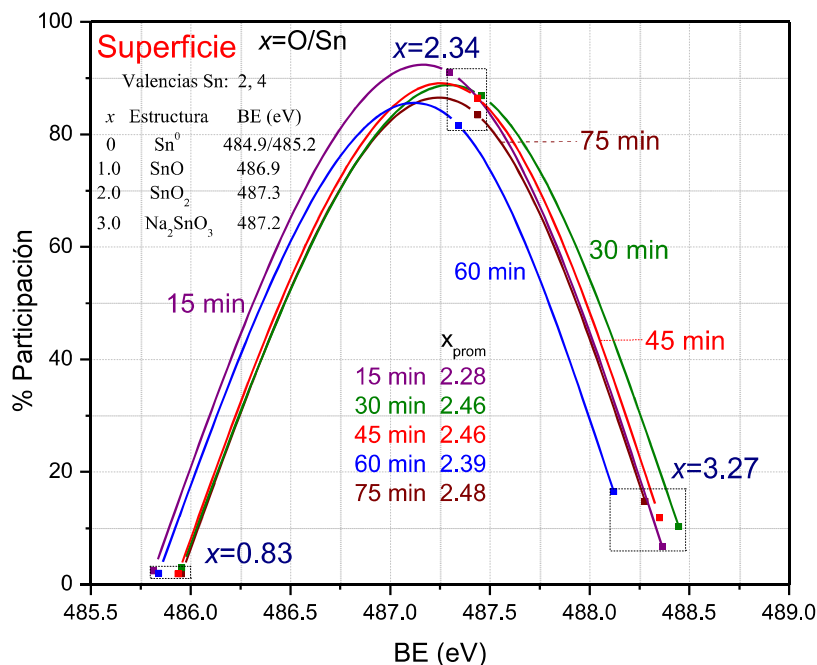


Figura 4.13. Participación de estados químicos en Sn usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Sn 3d_{5/2} de las películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min en la superficie.

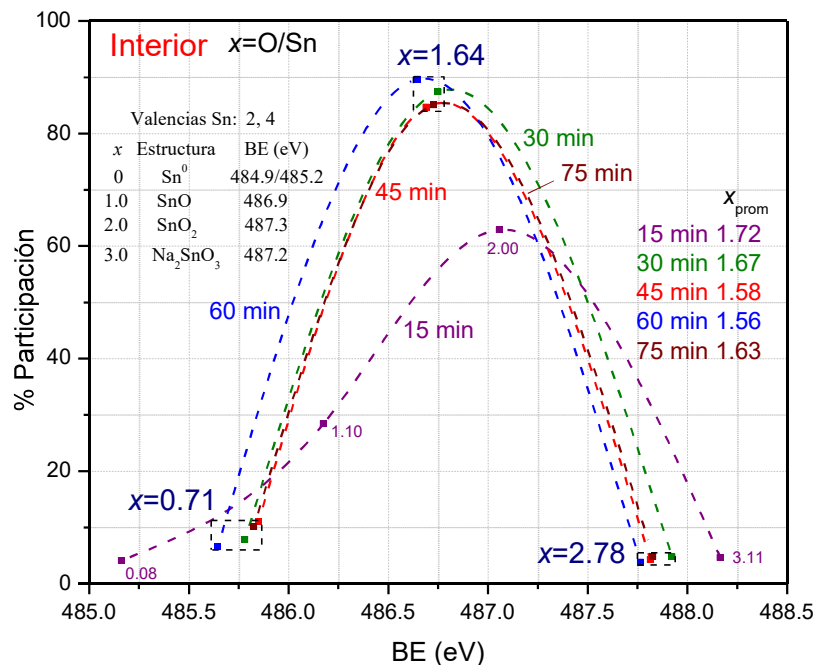


Figura 4.14. Participación de estados químicos en Sn usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Sn 3d_{5/2} de las películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min en el interior.

Tabla 4.2. x promedio en la superficie e interior para los estados químicos de las películas de SnO_x .

Superficie		Interior	
x	BE (eV)	x	BE(eV)
0.83	485.88	0.71	485.75
2.34	487.38	1.64	486.71
3.27	488.30	2.78	487.85

Tabla 4.3. x_{prom} en la superficie e interior para las películas de SnO_x crecidas a 15, 30, 45, 60 y 75 min.

Tiempo(min)	x_{prom} (superficie)	x_{prom} (interior)
15	2.28	1.72
30	2.46	1.67
45	2.46	1.58
60	2.39	1.56
75	2.48	1.63

4.1.5 Absorción electromagnética

En la Figura 4.15 se presentan los espectros de absorción del PEBD y de las películas de SnO_x crecidas de 15 a 75 min. Se observan dos zonas, la primera corresponde a UV de 190 a 350 nm, mientras que la segunda es la zona visible que se encuentra de 350 a 850 nm.

En el PEBD se observa un valor máximo de absorción de 1.45 a 196 nm, después disminuye permaneciendo en valores cercanos a 1.0 en la región UV y visible. En la película crecida a 15 min se observa que la absorción en la región UV y parte de la visible aumenta respecto al PEBD presentando un valor máximo de 3.16 a 192 nm y disminuye a longitudes de onda mayores a valores entre 0.75 y 1.25. Mientras que las que fueron crecidas a 30 y 45 min presentaron una absorción máxima en la región UV de 2.76 a 190 nm y 1.60 a 192 nm respectivamente, después la absorción disminuye al aumentar la longitud de onda a partir de 200 nm a valores entre 0.75 y 1.0. En las películas crecidas a 60 y 75 min, la absorción electromagnética presenta un aumento tanto en la región UV como visible, la absorción máxima fue de 2.09 a 198 nm y de 2.42 a 205 nm a 60 y 75 min respectivamente, en ambas películas la absorción

disminuye al incrementarse la longitud de onda hasta valores entre 1.50 y 1.00 para la película a 60 min y entre 1.75 y 1.25 para la película a 75 min.

En general, se encontró que la absorción máxima de las películas de SnO_x está en la región UV y es mayor a la del PEBD sin depósito. Estos valores de absorbancia están relacionados con la brecha energética, la cual se reporta en 3.60 eV para películas de SnO_2 [88-90] provocando que se tenga una alta transparencia en la región visible y que la zona de absorción se encuentre en la región UV [91]. Además, es posible observar oscilaciones en región UV y visible en todas las películas. Este comportamiento es reportado por varios autores y se atribuye a que las películas son altamente transparentes y es posible observar las bandas de interferencia óptica entre la luz reflejada por las interfaces aire-película y película-substrato [88, 89, 92], también se ha reportado que las oscilaciones indican homogeneidad y espesor uniforme en las películas [90, 93].

Por su parte, el aumento de absorbancia en las películas de 60 y 75 min está relacionado con un mayor espesor lo cual puede ser atribuido a que la dispersión óptica aumenta con el incremento en espesor debido a recorridos ópticos mayores [94].

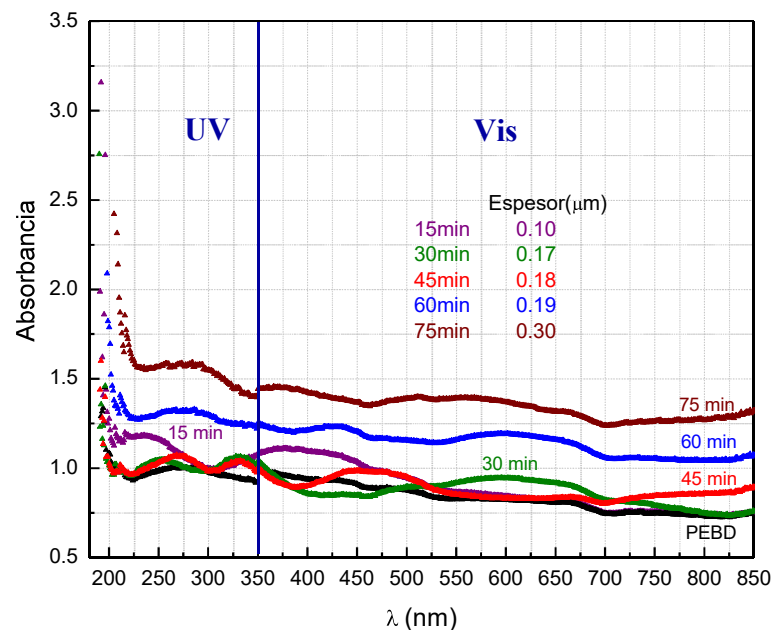


Figura 4.15. Espectros de absorción electromagnética UV-Vis de PEBD y películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min.

4.1.6 Energía de activación

La energía de activación electrónica (E_a) es necesaria para el movimiento de los electrones entre los niveles energéticos de un átomo, en otras palabras, es la energía necesaria para que la absorción ocurra. Para el cálculo de E_a se utilizó la ecuación de Arrhenius (ecuación 4.1) y su linealización (ecuación 4.2), donde A es la absorbancia electromagnética, E_a es la energía de activación y E es la energía del haz electromagnético en eV. E es obtenida mediante las ecuaciones 4.3 y 4.4, donde h es la constante de Planck (4.135667×10^{-15} eV s), c es la velocidad de la luz en vacío (2.9979245×10^8 m/s) y k_B es la constante de Boltzman (8.6173×10^{-5} eV/K) [95].

$$A = A_0 e^{E_a/E} \quad (4.1)$$

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{E_a}{E} \quad (4.2)$$

$$E = k_B T \quad (4.3)$$

$$T = 11600 * hc/\lambda \quad (4.4)$$

En la Figura 4.16 se presenta el logaritmo natural de la absorbancia ($\ln A$) en función del recíproco de la energía de la radiación electromagnética ($1/E$) de PEBD y las películas de SnO_x a los diferentes tiempos de crecimiento, en un intervalo de longitud de onda de 190 a 850 nm, donde la pendiente de la curva corresponde a E_a .

En la gráfica se pueden observar tres zonas, la primera de 190 a 232 nm, la segunda de 232 a 506 nm y la tercera de 506 a 850 nm. En la primera zona, E_a es negativa y mayor que en las otras zonas para el PEBD y las películas de SnO_x , donde E_a va desde -13.3 eV para el PEBD hasta -18.3 eV para la película crecida durante 75 min, sin embargo, en la película a 15 min E_a fue de -30.9 eV.

La segunda zona corresponde a parte de la zona UV y visible. Esta zona se caracteriza por oscilaciones donde la absorbancia aumenta y disminuye alternadamente para todas las películas, sin embargo se observa que la absorbancia disminuye lentamente al aumentar la longitud de onda, siguiendo esta tendencia se calculó una sola E_a , la cual disminuyó notablemente con respecto a la primera zona en todas las película, se

obtuvieron valores de -0.70 eV para el PEBD, -1.05 eV a 15 min, -0.57 eV a 30 min, -0.67 eV a 45 min, -0.39 y -0.49 eV para 60 y 75 min respectivamente. En la tercera zona, a partir de 506 nm se observa un ligero aumento de E_a para PEBD y la película de 15 min, donde E_a fue de -0.18 eV, en la película de 30 min no se observó cambio, para 45 min E_a fue de 0.66 eV y de -0.01 y 0.40 eV para 60 y 75 min respectivamente.

En general, para todas las películas E_a disminuye en la segunda y tercera zona notablemente respecto a la primera zona, este comportamiento indica que la energía necesaria para que el proceso de absorción ocurra es mayor en el intervalo de 190 a 232 nm y disminuye al incrementarse la longitud de onda.

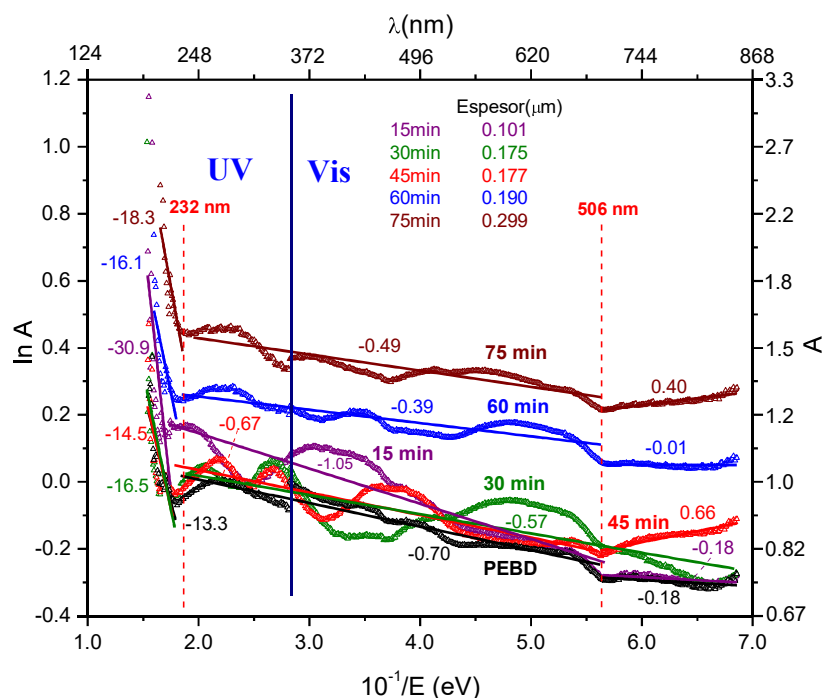


Figura 4.16. Absorción electromagnética UV-Vis en formato de linealización de la ecuación de Arrhenius de PEBD y películas de SnO_x crecidas durante 15, 30, 45, 60 y 75 min.

4.1.7 Conductividad eléctrica

En la Fig. 4.17 se presenta la conductividad eléctrica de las películas de SnO_x en función del tiempo de crecimiento. Para ello, se midió la resistencia eléctrica de cada una de las películas mediante el método de las 4 puntas como se indica en la sección 3.4.7, posteriormente con las ecuaciones 3.5 y 3.6 se calculó la conductividad eléctrica.

Con los resultados obtenidos se observó que la conductividad eléctrica incrementa un orden de magnitud al comparar los tiempos de crecimiento de 15 y 75 min siendo de 3.54×10^{-7} S/cm y 1.84×10^{-6} S/cm respectivamente. Mientras que para 30, 45 y 60 min, la conductividad eléctrica fue de 4.09×10^{-7} S/cm, 6.72×10^{-7} S/cm y 8.27×10^{-7} S/cm, respectivamente.

Este comportamiento puede estar asociado con dos factores, el primero de ellos es la estequiometría de las películas, ya que se ha reportado que las vacancias de oxígeno actúan como donantes de electrones que favorecen la conductividad eléctrica [91], el segundo factor es el oxígeno absorbido en la superficie de las películas de SnO_x , el cual provoca la disminución de los electrones libres y por tanto de la conductividad eléctrica [60]. En este sentido, la relación estequiométrica x encontrada en el interior de las películas disminuye con el incremento en el tiempo de crecimiento de 1.72 a 1.63, indicando menor cantidad de oxígeno en la estructura química, por lo que posiblemente se incrementen las vacancias de oxígeno en las películas, al aumentar el tiempo de crecimiento.

Por otro lado, de acuerdo al análisis de composición elemental, la relación atómica O/Sn en la superficie de las películas disminuye al aumentar el tiempo de crecimiento de 2.86 a 2.78 y es mayor a la relación estequiométrica x en la superficie, la cual aumenta de 2.28 a 2.48, por lo que la diferencia entre los valores O/Sn y x indican la presencia de oxígeno absorbido en la superficie de películas, el cual disminuye al incrementarse el tiempo de crecimiento, por lo que la conductividad eléctrica de las películas aumenta.

De acuerdo a lo anterior, el aumento de vacancias de oxígeno y la disminución de oxígeno absorbido en las películas con el incremento en el tiempo de crecimiento favorecieron la conductividad eléctrica.

Cabe destacar que la película crecida a 75 min presenta conductividad de acuerdo a lo indicado en la literatura para películas de este óxido, que es del orden de 10^4 - 10^{-6} S/cm [91].

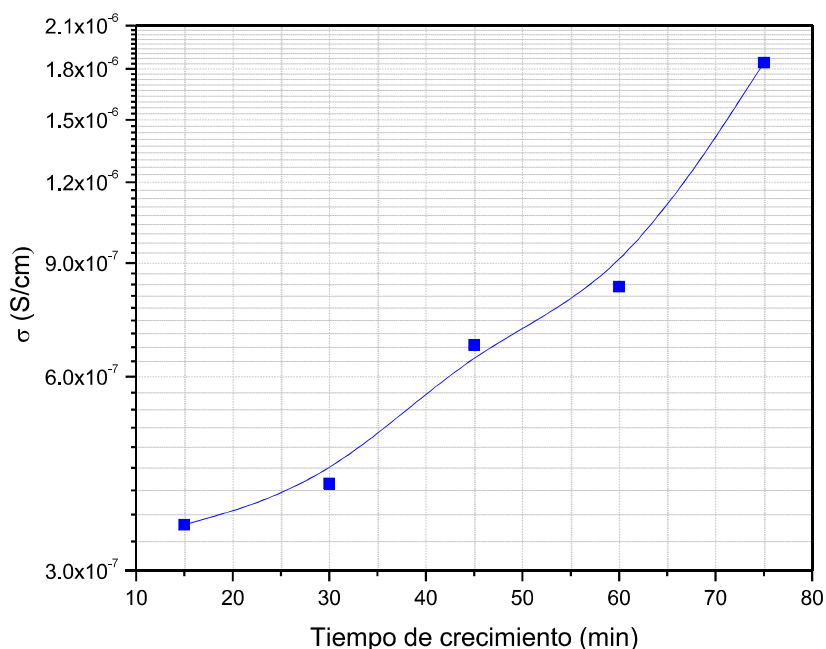


Figura 4.17. Conductividad eléctrica de películas de SnO_x con tiempos de crecimiento de 15, 30, 45, 60 y 75 min.

En resumen, en las películas de SnO_x crecidas sobre PEDB se encontró una morfología lisa con la presencia de algunas grietas, que aumentan en tamaño al incrementar el tiempo de crecimiento, posiblemente debido al calentamiento del sustrato. La morfología lisa se puede atribuir a que las películas presentan estructura cristalina amorfa, ya que en el análisis realizado por DRX no se encontraron planos de difracción preferenciales. Este comportamiento puede asociarse a una baja movilidad de los adátomos en la superficie del sustrato, lo que provoca películas con estructura amorfa [5]. Además, posiblemente el mecanismo de crecimiento de los núcleos es Van der Merwe indicando una fuerte interacción entre el sustrato y el SnO_x . El espesor de las películas aumentó al incrementar el tiempo de crecimiento de $0.101 \mu\text{m}$ a $0.299 \mu\text{m}$.

En la superficie de las películas, la relación estequiométrica x (O/Sn) aumentó de 2.28 a 2.48 al incrementar el tiempo de crecimiento, favoreciendo la oxidación de la superficie, mientras que la relación atómica O/Sn disminuyó de 2.86 a 2.78. La diferencia entre x y la relación O/Sn corresponde a oxígeno absorbido (no enlazado con estaño), el cual decrece al aumentar el tiempo de crecimiento.

Al interior de las películas se encontró que x disminuye al incrementar el tiempo de crecimiento, siendo de 1.72 para 15 min y 1.63 para 75 min, debido a esto la conductividad eléctrica en las películas aumentó de 3.54×10^{-7} S/cm a 1.84×10^{-6} S/cm, ya que la disminución de x aumenta las vacancias de oxígeno, además, como se mencionó el oxígeno absorbido en la superficie de las películas disminuye, ambos factores aumentan los electrones libres que favorecen la conductividad eléctrica.

La absorción electromagnética en la región UV fue mayor en las películas de SnO_x que en PEBD sin depósito, donde la película de 15 min presentó la mayor absorción con 3.16 a 192 nm. En la región visible es posible observar oscilaciones en los espectros de absorción de las películas, lo que indica transparencia en esta región, sin embargo, para las películas de 60 y 75 min se observó aumento de la absorción en la región UV y la visible, lo que posiblemente se debe al incremento del espesor, donde al aumentar el camino óptico aumenta la dispersión. La energía para el proceso de absorción ocurra es mayor en el intervalo a longitudes de onda entre 190 y 232 nm, ya que E_a fue mayor para todas las películas en este intervalo.

4.2 Crecimiento de películas de AgO_y sobre Polietileno de baja densidad (PEBD)

Las películas de AgO_y se crecieron durante 1, 3, 5, 10 y 15 min conforme al procedimiento descrito en la Sección 3.3. En cada película se estudió la morfología, composición elemental, espesor, estructura química, estados químicos, absorción electromagnética, energía de activación, estructura cristalina y conductividad eléctrica, cuyos resultados se presentan a continuación.

4.2.1 Análisis morfológico

En la Figura 4.18 se presenta la morfología de las películas de AgO_y crecidas sobre PEDB a tiempos de 1, 3, 5, 10 y 15 min. En la película de AgO_y crecida durante 1 min (Ver Figura 4.18a) a 20000x, se observaron pequeñas formaciones granulares que cubren el sustrato en su totalidad indicando que las películas presentan una alta velocidad de nucleación y crecimiento, además, es posible que el mecanismo de

crecimiento de los núcleos de las películas de AgO_y sea Volmer-Weber debido a la morfología granular, este mecanismo caracteriza por que los núcleos crecen en forma de hemisferios, formando una película delgada cuando estos crecen lo suficiente para cubrir totalmente la superficie del sustrato.

Las películas crecidas a 3, 5, 10 y 15 min a 10000x se presentan en las Figuras 4.18b-e, la morfología que muestran es granular en toda la superficie del sustrato. Para conocer el tamaño de grano en las películas de AgO_y obtenidas a los diferentes tiempos de crecimiento, se realizó una función distribución normal mediante la ecuación 4.5, donde $f(\varphi)$ es la función de distribución normal, φ es el diámetro aparente de grano, μ y σ son la media armónica y la desviación estándar de los datos respectivamente. Las mediciones se realizaron mediante micrografías a 20000x en el caso de la película de 1 min y a 10000x para las películas de 3, 5, 10 y 15 min, con 110 granos con el programa ImageJ y posteriormente los datos se graficaron en el programa Origin.

$$f(\varphi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\varphi-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (4.5)$$

En la Figura 4.19 se presenta la distribución normal obtenida en las películas crecidas a los diferentes tiempos. Se puede observar que al incrementar el tiempo de crecimiento la μ del diámetro de grano aumenta, en el caso de la película crecida durante 1 min fue de 0.111 μm , para 3 min de 0.131 μm y 0.159, 0.242 y 0.429 μm para 5, 10 y 15 min respectivamente. Además, de la morfología granular que se observa en la Figura 4.18f, las películas de 10 y 15 min crecen en un tipo de estructura columnar, que se caracteriza por un mayor crecimiento en las direcciones donde los cristales crecen más rápido, en este tipo de morfología la rugosidad de las películas aumenta a medida que el espesor incrementa [3, 5].

Por otro lado, es importante mencionar que al incrementar el tiempo de crecimiento, las películas se agrietan y desprenden del sustrato, lo cual se debe posiblemente al aumento de los esfuerzos generados en su estructura interna debido al incremento del espesor y calentamiento del sustrato, que causa desajuste entre la estructura del óxido metálico y el sustrato, por lo que la película se agrieta y desprende del polímero,

además, una baja interacción química y física entre AgO_y y el PEBD pueden ser otras de las causas.

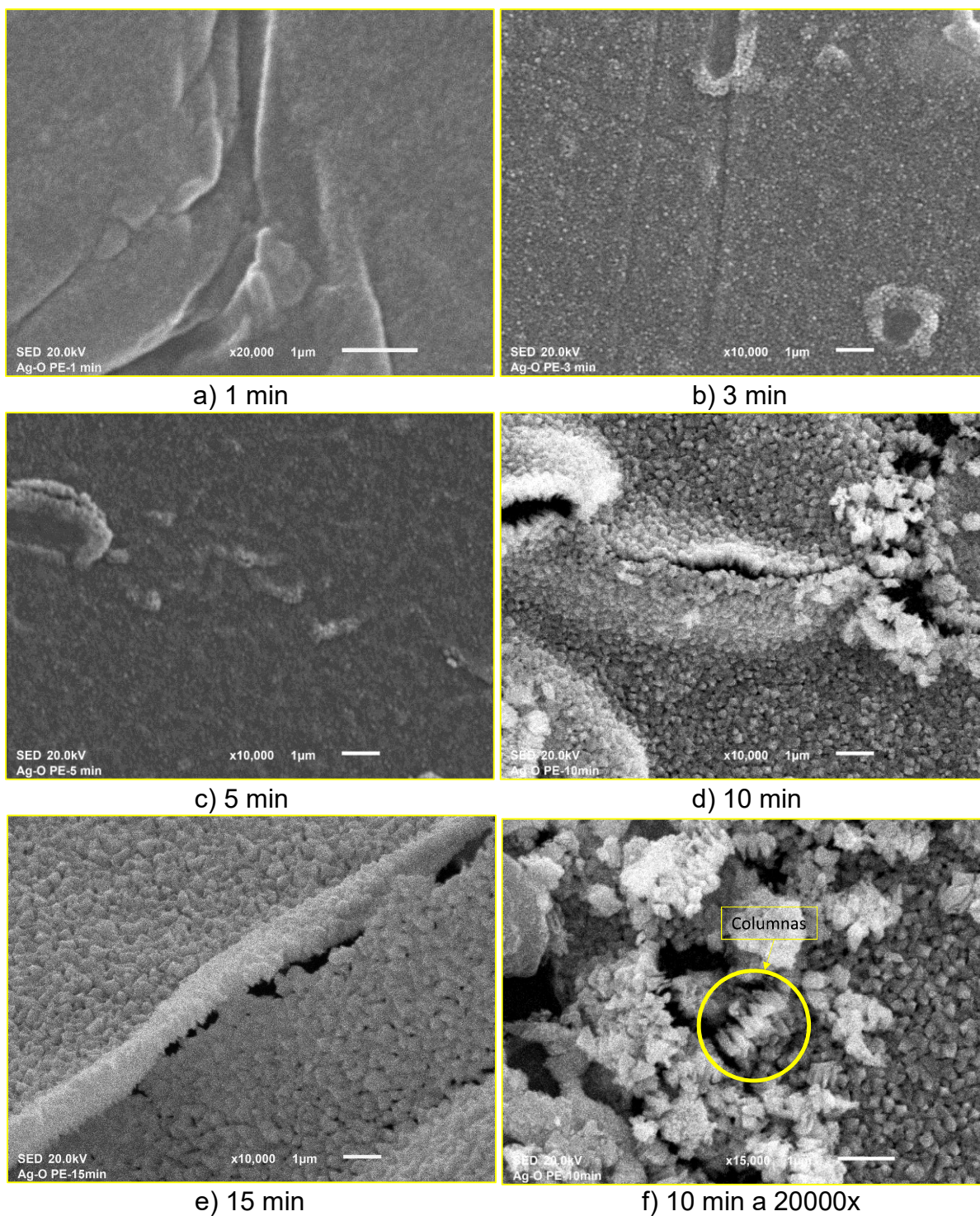


Figura 4.18. (a-e) Morfología de películas delgadas de AgO_y crecidas durante: 1min a 20000x, 3, 5, 10 y 15 min a 10000x. (f) película de 10 min a 20000x.

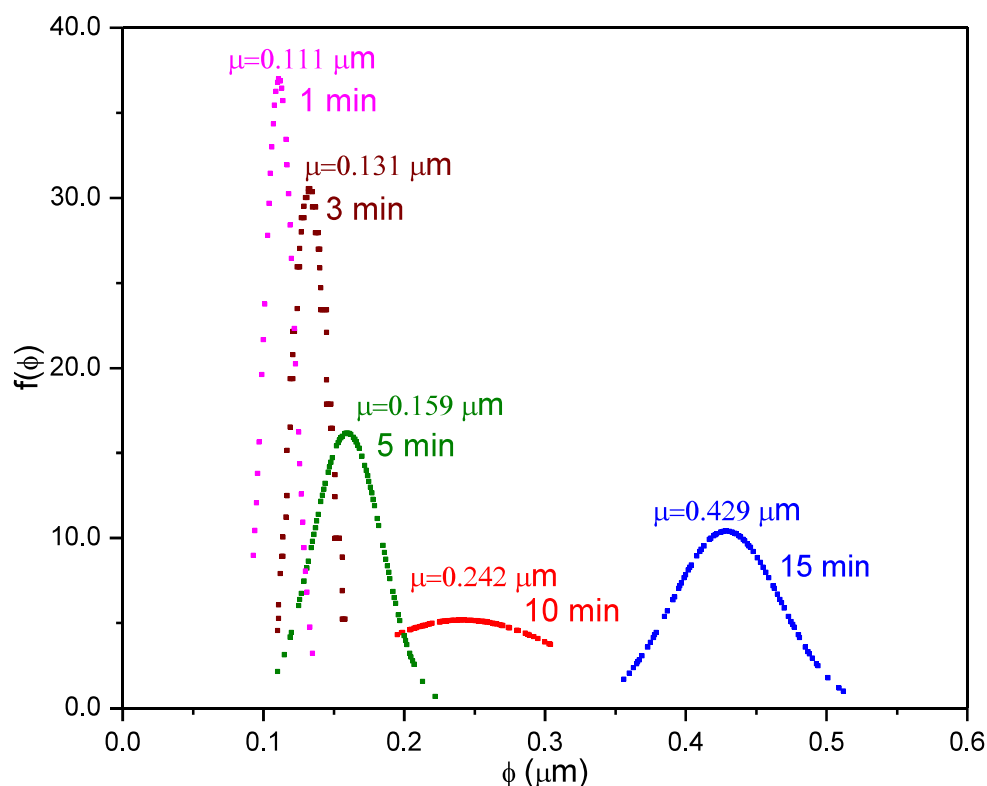


Figura 4.19. Evolución del diámetro de grano de las películas de AgO_y crecidas en un intervalo de 1 a 15 min.

4.2.2 Análisis elemental y espesor

En la Figura 4.20a y b se presentan los espectros amplios de las películas de AgO_y obtenidos por XPS en la superficie (0 s de erosión) y en el interior (180s de erosión) respectivamente, a partir de los cuales se obtuvieron los porcentajes atómicos de plata (Ag), oxígeno (O) y carbono (C), los valores obtenidos para cada tiempo de crecimiento se presentan en la Tabla 4.4. La tendencia de los datos se muestra en la Figura 4.21, donde se puede observar que en la superficie la mayor contribución atómica en todas las películas es el carbono con valores entre 44% y 59%, mientras que la plata y el oxígeno presentan porcentajes mayores a 20%, siendo prácticamente similares a los diferentes tiempos de crecimiento. Al interior de las películas el contenido plata aumenta con el incremento del tiempo de crecimiento de 2.8% a 64.5% siendo mayor al de oxígeno y carbono para todas las películas, excepto en la de 1 min, donde el carbono tiene participación mayor al 95%, posiblemente debido a que esta película

tiene espesor de $0.074 \mu\text{m}$, que es menor al de las películas crecidas a mayores tiempos, por lo que es posible que se esté cuantificando el carbono del sustrato que está compuesto principalmente por este elemento.

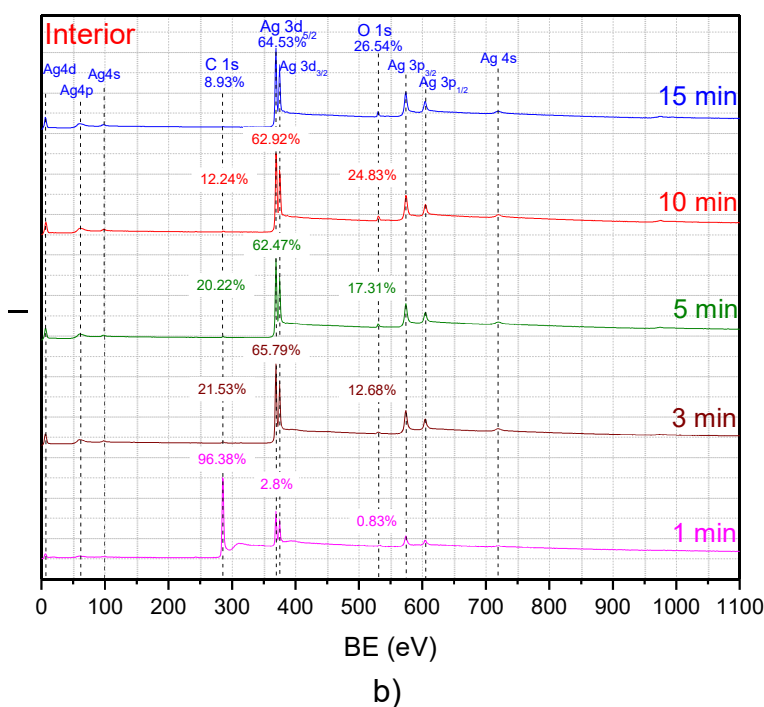
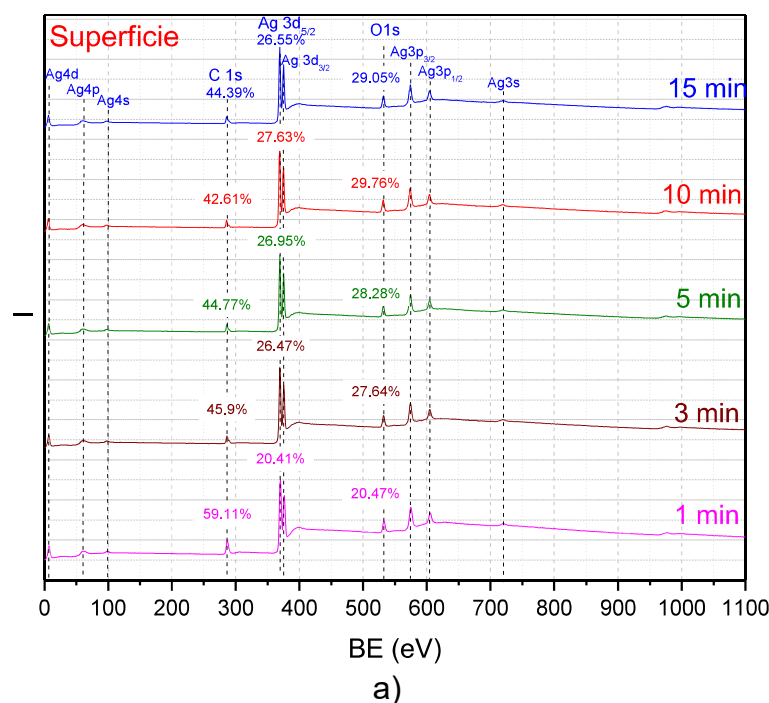


Figura 4.20. Espectros amplios XPS (a) superficie y (b) interior de las películas de AgO_y crecidas durante: 1, 3, 5, 10 y 15 min.

Tabla 4.4. Porcentajes atómicos de Ag, O y C en la superficie e interior de las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min.

Tiempo (min)	% Atómico					
	Ag		O		C	
	Superficie	Interior	Superficie	Interior	Superficie	Interior
1	20.41	2.8	20.47	0.83	59.11	96.38
3	26.47	65.79	27.64	12.68	45.90	21.53
5	26.95	62.47	28.28	17.31	44.77	20.22
10	27.63	62.92	29.76	24.83	42.61	12.24
15	26.55	64.53	29.05	26.54	44.39	8.93

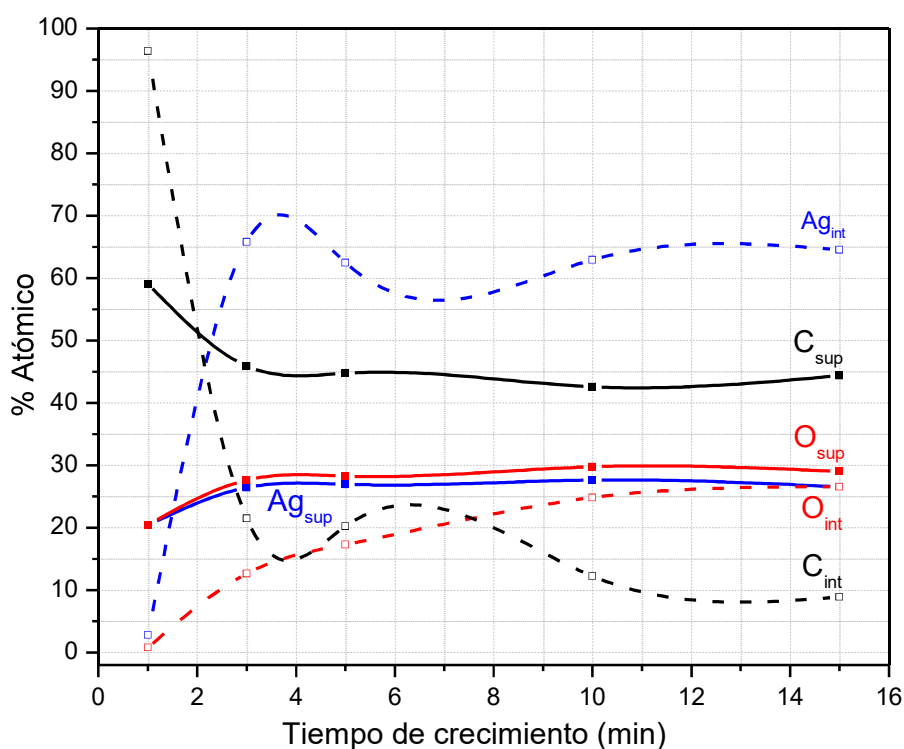


Figura 4.21. Porcentajes atómicos de Ag, O y C en la superficie (sup) e interior (int) de las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min.

Se calculó la relación atómica O/Ag en la superficie e interior de las películas mediante el análisis elemental obtenido por XPS. Como se puede observar en la Figura 4.22, al incrementar el tiempo de crecimiento se favorece la incorporación de oxígeno en las películas, ya que la relación O/Ag aumenta ligeramente de 1.00 a 1.09 en la superficie y de 0.30 a 0.41 en el interior. Además, la relación O/Ag es mayor en la superficie que en su interior, debido al contacto con la atmósfera.

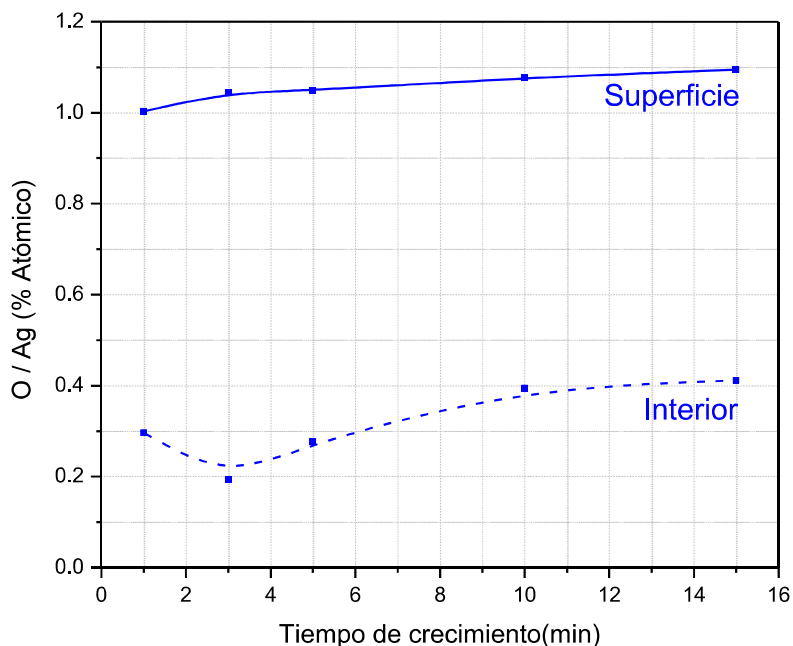


Figura 4.22. Relación atómica O/Ag por XPS en la superficie e interior de las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min.

Al igual que por la técnica de XPS, se calculó la relación O/Ag por EDS, la cual se presenta en la Figura 4.23, como se puede observar al aumentar el tiempo de crecimiento la relación O/Ag disminuye de 2.95 a 1.29.

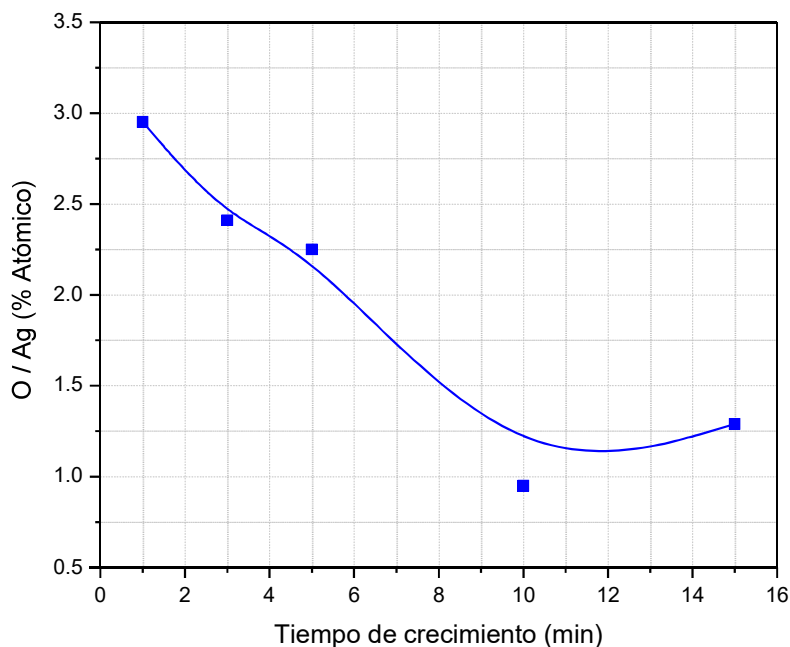


Figura 4.23. Relación atómica O/Ag por EDS de las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min.

De acuerdo a lo anterior por XPS y EDS la relación O/Ag encontrada es diferente, un comportamiento similar se encontró en las películas de SnO_x , donde la relación O/Sn disminuyó de 9.21 a 1.72 al incrementarse el tiempo de crecimiento. La diferencia encontrada entre XPS y EDS posiblemente se debe a que en XPS se obtiene un análisis superficial de las películas, mientras que en EDS el análisis es en su volumen incluyendo el sustrato, otras posibles causas pueden ser el espesor de las películas y la energía del haz electrónico, ya que son factores que afectan el análisis cuantitativo en EDS [79].

La Figura 4.24 muestra el espesor de la película en función del tiempo de crecimiento, la medición se realizó con micrografías a 10000x y procesadas en el programa MeasureIT®. De manera general, se observa que cuando aumenta el tiempo de crecimiento, incrementa el espesor de las películas. A 1 min de crecimiento, el espesor fue 0.074 μm , a 3, 5 y 10 min se mantiene casi constante con 0.381, 0.408 y 0.423 μm , respectivamente. Sin embargo, a 15 min el espesor fue de 0.924 μm casi el doble comparado con el de 10 min que fue de 0.423 μm . Como ya se ha comentado al aumentar el espesor las películas tienden a desprenderse del PEDB y agrietarse.

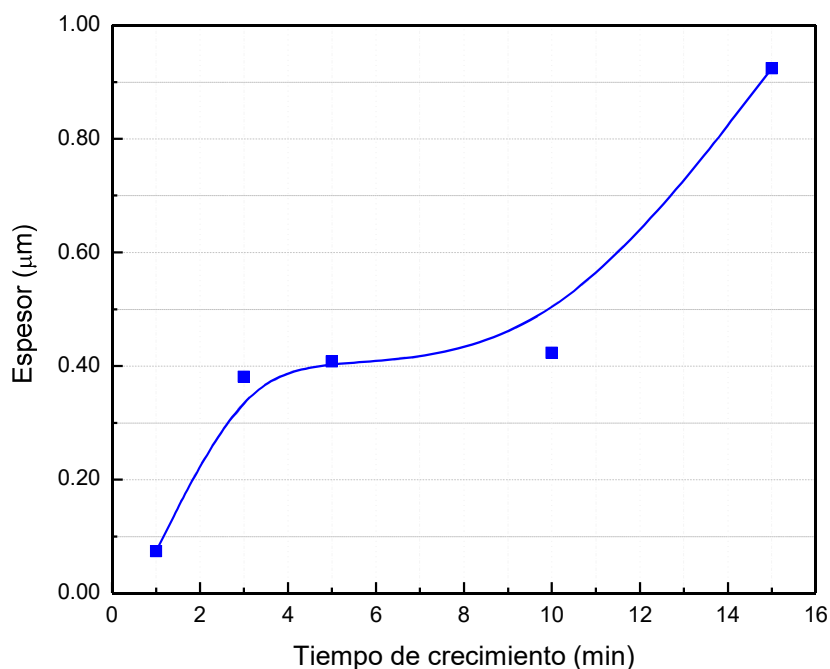


Figura 4.24. Evolución del espesor de películas de AgO_y crecidas en un intervalo de tiempo de 1 a 15 min.

4.2.3 Análisis estructural

Los espectros FTIR-ATR que corresponden a las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min se muestran en la Figura 4.25. De manera general, se observan los picos característicos del PEDB, como ya se mencionaron el punto 4.1.3. Se ha reportado que entre $530\text{-}547\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la absorción del enlace Ag-O [96-98]. En este trabajo se encontró un aumento de absorción a partir de 616 cm^{-1} , dicha absorción aumenta con el tiempo de crecimiento por lo que puede corresponder al enlace al enlace Ag-O.

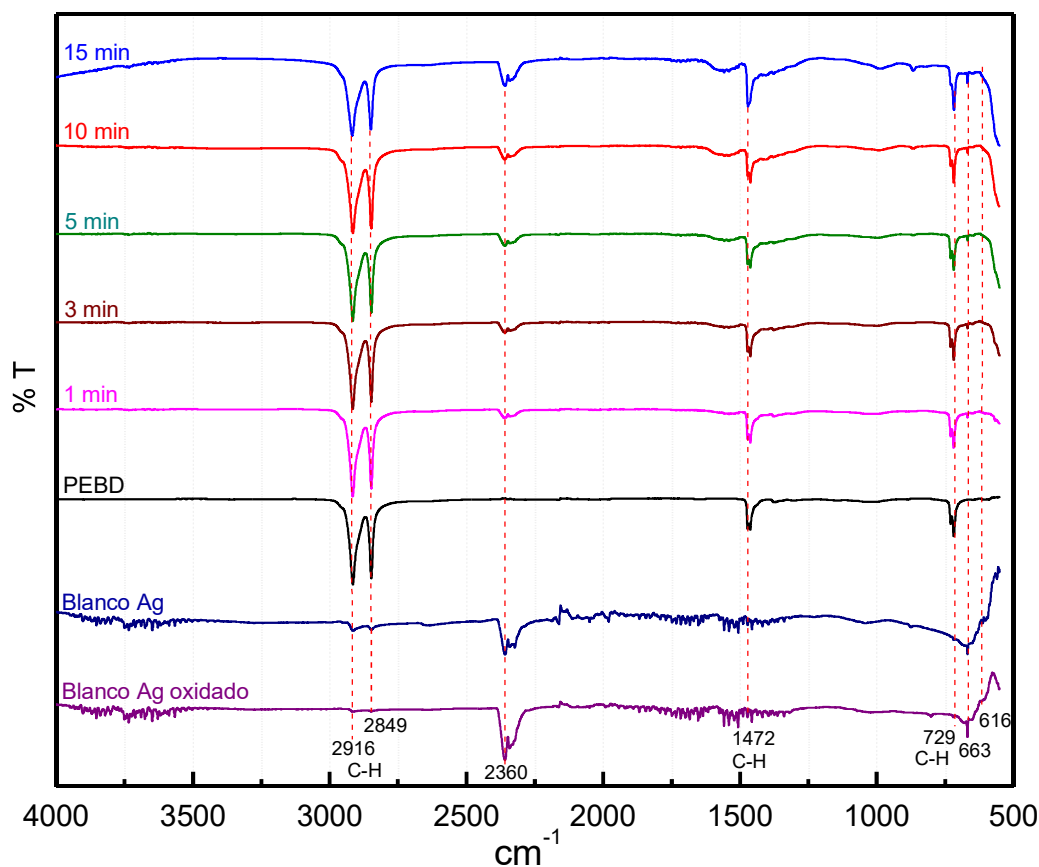


Figura 4.25. Espectros FTIR-ATR del blanco de Ag oxidado, blanco Ag, PEDB y películas de AgO_y crecidas durante: 1, 3, 5, 10 y 15 min.

4.2.4 Estados químicos de plata (Ag 3d)

Se analizaron los espectros cercanos del orbital Ag 3d_{5/2} del blanco de plata y las películas de AgO_y obtenidos mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para determinar la composición y estados químicos.

4.2.4.1 Blanco de Ag

Con la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se analizó la superficie del blanco de Ag y de las películas de AgO_y crecidas con tiempos de 1, 3, 5, 10 y 15 min. Al igual que el blanco de Sn, como se muestra en la Figura 4.26, el blanco de Ag se analizó en tres zonas: centro, media y exterior, obteniendo los espectros cercanos de Ag 3d en la superficie (0 s de erosión) e interior (385.37 s de erosión) para cada zona.

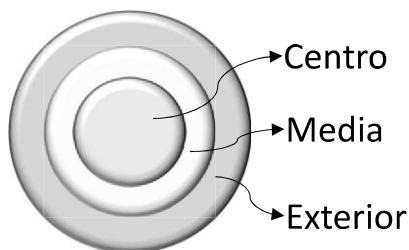


Figura 4.26. Blanco de Plata. Zona Centro, Media y Exterior.

Como ejemplo del análisis realizado, en la Figura 4.27 se muestran los espectros cercanos del orbital Ag 3d_{5/2} en la superficie e interior de la zona exterior del blanco. La distribución energética de los orbitales Ag 3d_{5/2} (delimitado con líneas punteadas) se realizó con curvas Gaussianas utilizando un intervalo de FWHM de 0.68 a 1.05 eV.

Para hacer la asignación de los estados químicos se utilizó una relación estequiométrica y, que representa la cantidad de átomos oxígeno por cada átomo de plata (O/Ag) y se estableció una correlación entre y y la energía del orbital atómico (BE) de Ag 3d_{5/2} para estados químicos de Ag pura (Ag⁰) o sin combinar y formando enlaces con oxígeno de acuerdo a datos reportados en la literatura [77, 87]. En la Figura 4.28 se muestra y en función de BE (eV) y en la parte inferior izquierda se muestran los datos que se utilizaron para establecer la correlación.

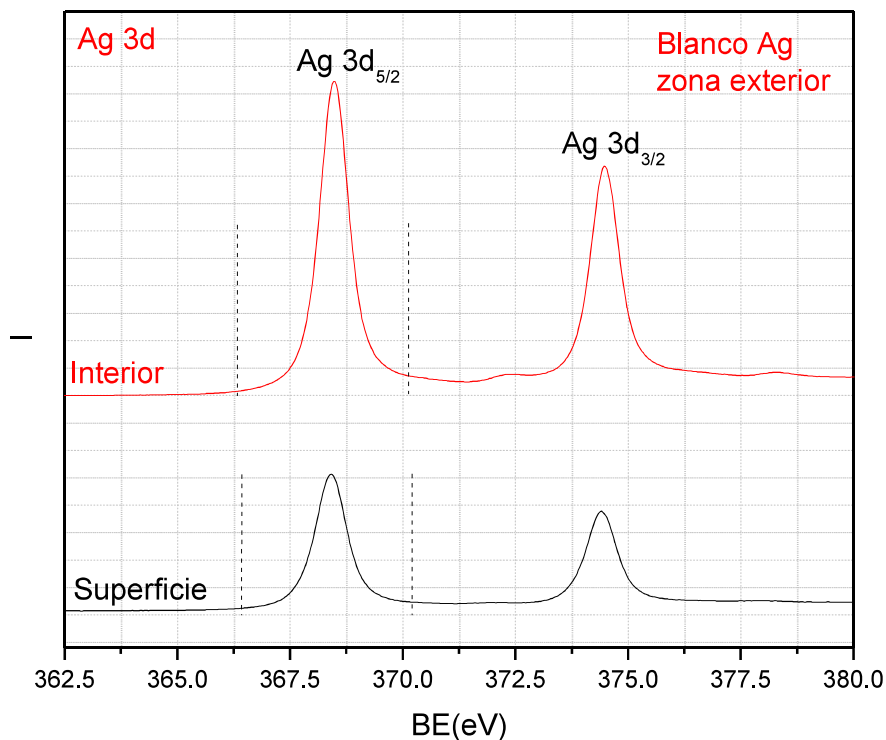


Figura 4.27. Espectros cercanos de Ag 3d_{5/2} en la superficie e interior de la zona exterior del blanco de Ag.

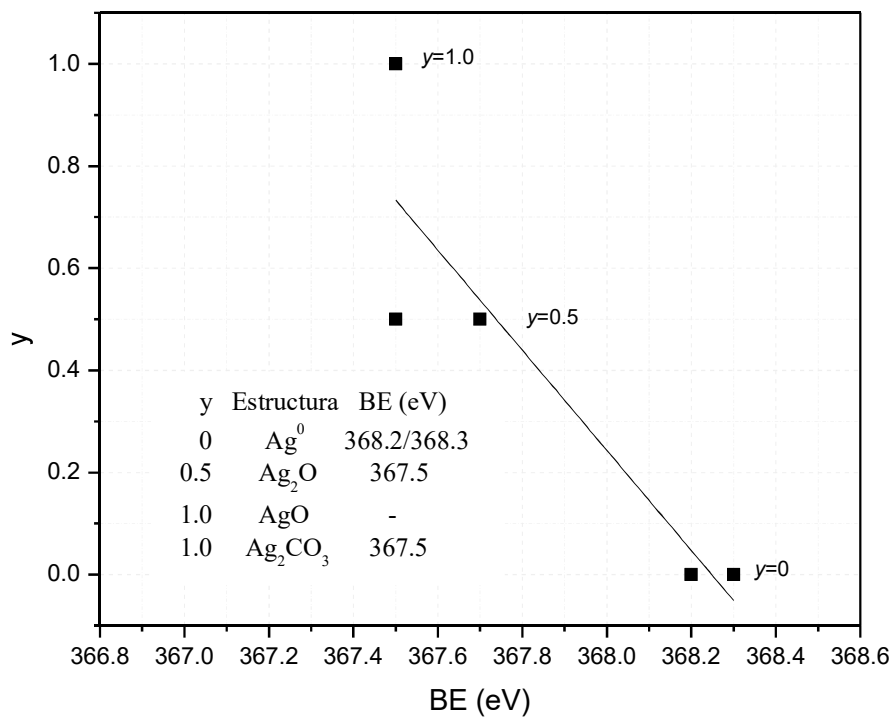
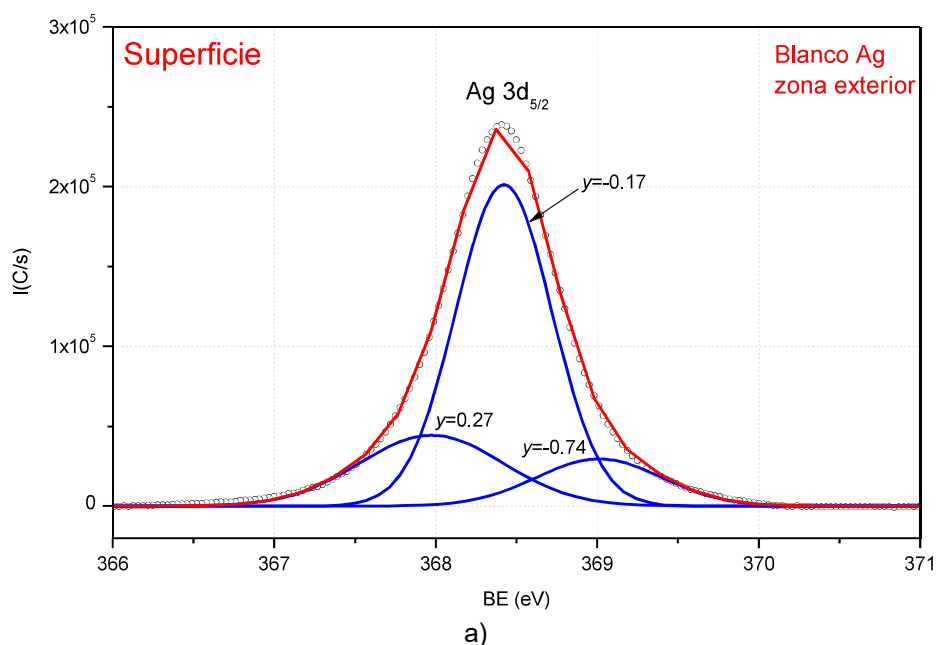


Figura 4.28. Relación estequiométrica y en función de la energía de Ag 3d_{5/2} para Ag⁰ y sus posibles estructuras químicas oxidadas. Los datos de BE fueron tomados de [77, 87].

Como se observa en la Figura 4.29 los espectros de Ag 3d_{5/2} en la superficie e interior de la zona exterior fueron deconvolucionados con tres curvas interiores y para cada máximo energético se asignó y .

Los máximos energéticos y su porcentaje de participación de las curvas de Ag 3d_{5/2} deconvolucionadas para las tres zonas del blanco en la superficie e interior se presentan en la Figura 4.30. Se obtuvo y y promedio de los máximos energéticos encontrados para las tres zonas. El estado químico con el mayor porcentaje de participación se encontró en $y=-0.15$ con BE de Ag 3d_{5/2} de 368.43 eV aproximadamente, el cual se asignó a Ag⁰ (plata pura) con un desplazamiento de 0.13 eV, ya que el valor de BE reportado en la literatura para Ag⁰ es 468.3 eV [77]. El porcentaje de Ag⁰ en la superficie es menor que en el interior en cada zona, lo que indica que en la superficie del blanco la oxidación es mayor. Además, se encontraron estados químicos en $y= 0.34$, -0.58 y 1.15 . Considerando el desplazamiento de 0.13 eV, los estados químicos oxidados corresponden a $y=0.49$ y 1.30 en 367.9 y 367.07 eV respectivamente, donde $y= 0.49$ posiblemente corresponde a Ag₂O. Posteriormente en $y= -0.58$ se observa mayor dispersión y debido a que los valores negativos no tienen sentido para la relación O/Ag, dicho estado posiblemente se debe a la interacción entre plata y carbono.



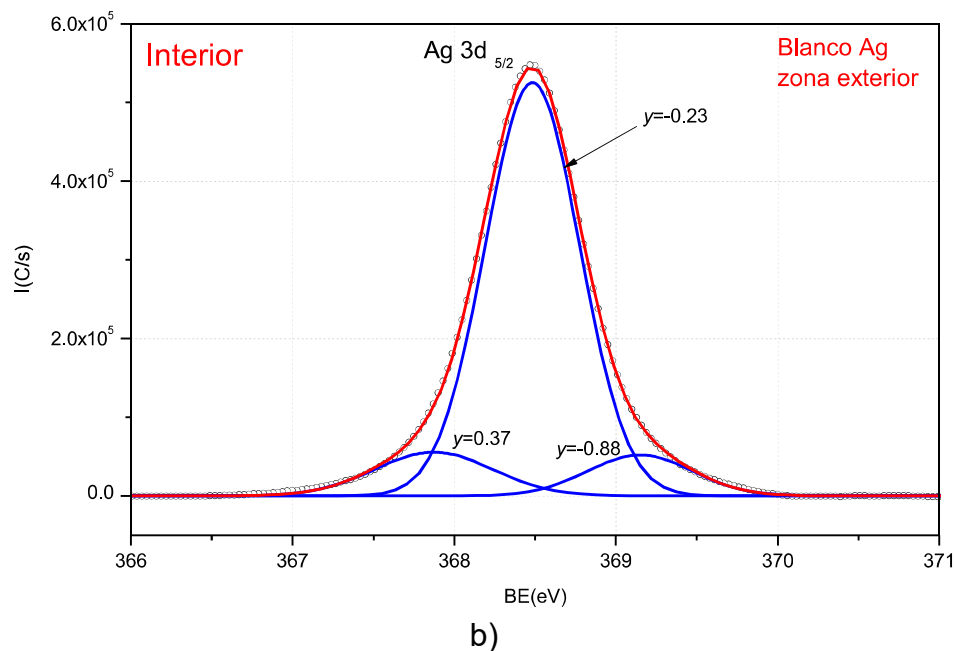


Figura 4.29. Deconvolución de los espectros cercanos de $\text{Ag } 3d_{5/2}$ (a) Inicial y (b) Final de la zona exterior del blanco de Ag.

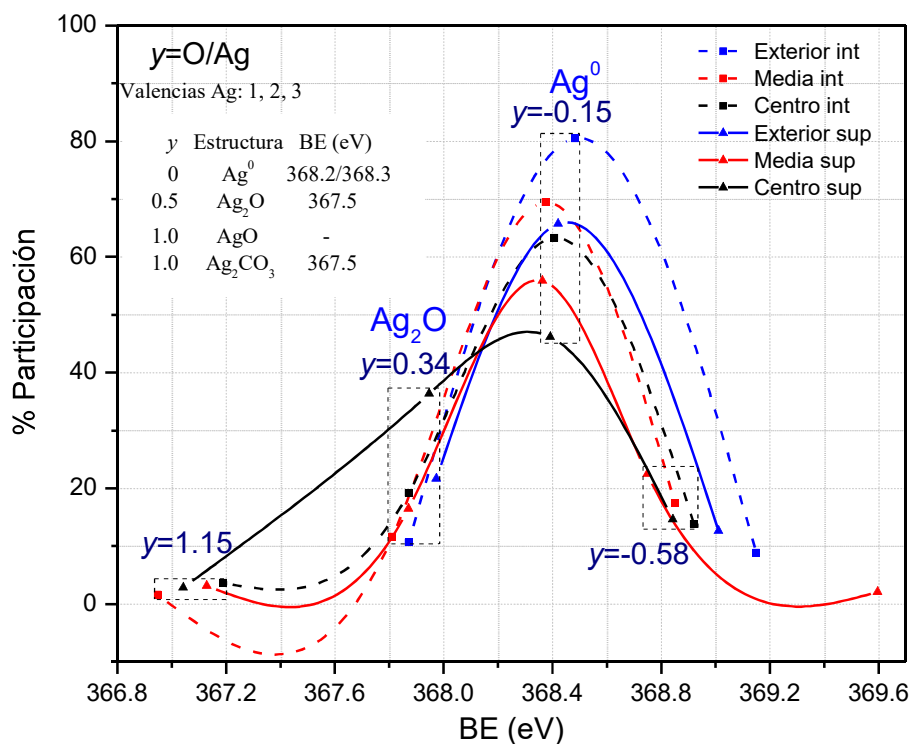


Figura 4.30. Participación de estados químicos en Ag usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital $\text{Ag } 3d_{5/2}$ del blanco de Ag en la superficie (sup) e interior (int) de las zonas centro, media y exterior.

4.2.4.2 Películas de AgO_y

Los espectros del orbital $\text{Ag } 3d_{5/2}$ de las películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min se deconvolucionaron con FWHM de 0.68 a 1.05 eV. En las Figuras 4.31 y 4.32 se presentan los comparativos de los máximos energéticos encontrados y el porcentaje de participación en la superficie (0 s de erosión) y al interior (180 s de erosión) respectivamente. Como se puede observar en la superficie e interior, los máximos energéticos encontrados mostraron dispersión, por lo que no fue posible aplicar el mismo criterio que con el blanco de Ag donde se asignaron y los estados químicos correspondientes, así como con las películas de SnO_x donde fue posible la asignación de estados químicos. En este sentido se formularon posibles teorías de la causa del comportamiento de las películas de AgO_y , sin embargo, con los datos encontrados no es posible realizar afirmaciones y son necesarias pruebas adicionales.

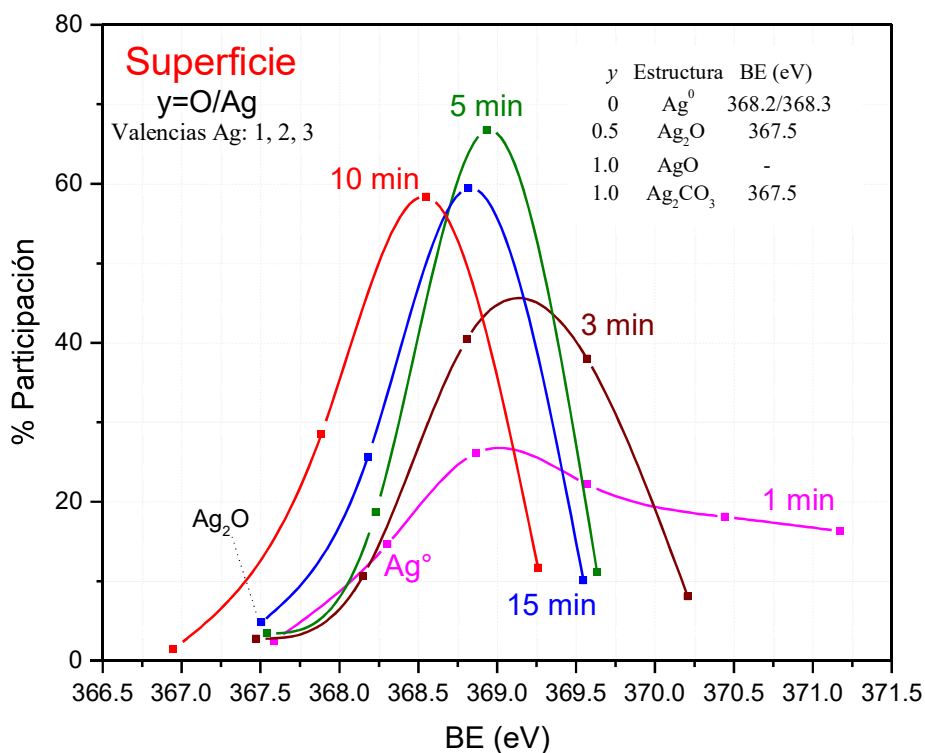


Figura 4.31. Participación de estados químicos en Ag usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital $\text{Ag } 3d_{5/2}$ en la superficie de las películas de AgO_y crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.

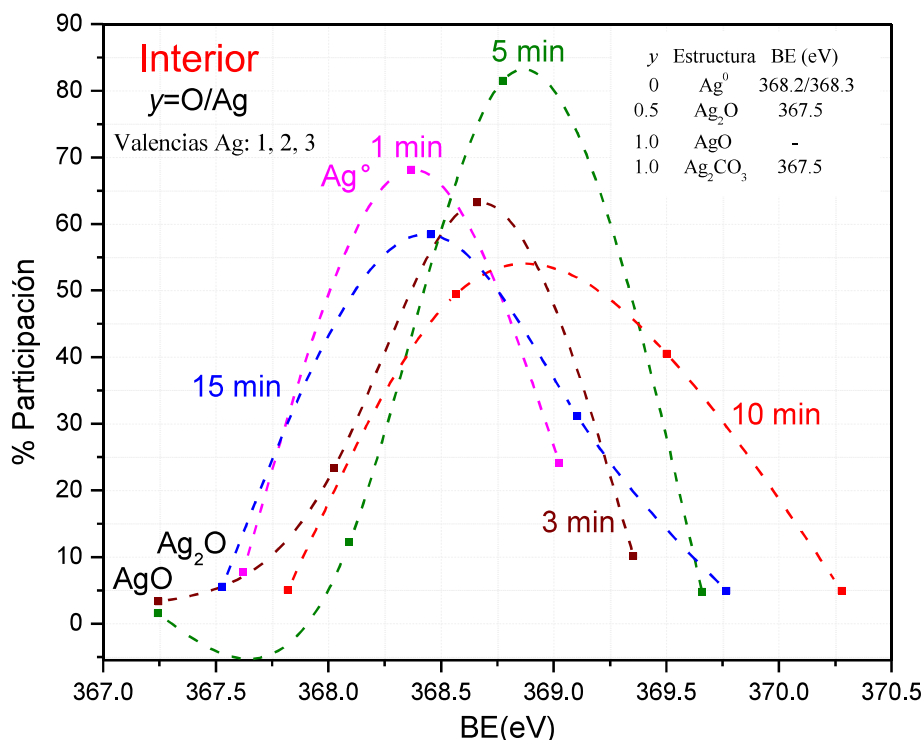


Figura 4.32. Participación de estados químicos en Ag usando BE (eV) máxima de las curvas energéticas del orbital Ag 3d_{5/2} en el interior de las películas de AgO_y crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.

4.2.5 Estructura Cristalina

En la Figura 4.33 se muestra la difracción de rayos X para PEBD, blanco de Ag y las películas de AgO_y crecidas a 1, 3, 5, 10 y 15 min. En el caso del PEBD se observan picos en ángulos 2θ de 19.6°, 21.7°, 23.9° y 36.4°, al indexar el difractograma se determinó que corresponde a una estructura cristalina monoclinica del polímero (PDF 54-1981).

Mientras que en el blanco de plata se pueden observar seis reflexiones de Bragg en ángulos 2θ en 38.1°, 44.3°, 64.4°, 77.4° y 81.5° y 97.8° que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400) respectivamente, de la estructura cristalina cúbica de la plata (PDF 65-2871).

Por otro lado, en los difractogramas de las películas crecidas durante 3, 5, 10 y 15 min se observaron planos que corresponden al PEBD, además presentan picos de difracción en 32.7°, 37.4°, 53.6°, 55.2°, 64.4° y 68.5° que corresponden a los planos

(202), (220), (400), (224), (242) y (404) respectivamente, del óxido de Plata (AgO) con estructura cristalina tetragonal (PDF-65-5945), los cuales presentan mayor intensidad al máximo tiempo de crecimiento debido al incremento en el espesor, además, al relacionar las intensidades de los picos de difracción se encontró que las películas de 10 y 15 min presentan un crecimiento preferencial en el plano (202), lo que provocó que estas películas presentaran una estructura columnar de acuerdo al análisis morfológico que se presentó en la sección 4.2.1. En la película crecida a 1 min no se observaron planos cristalinos posiblemente debido al bajo espesor de la película.

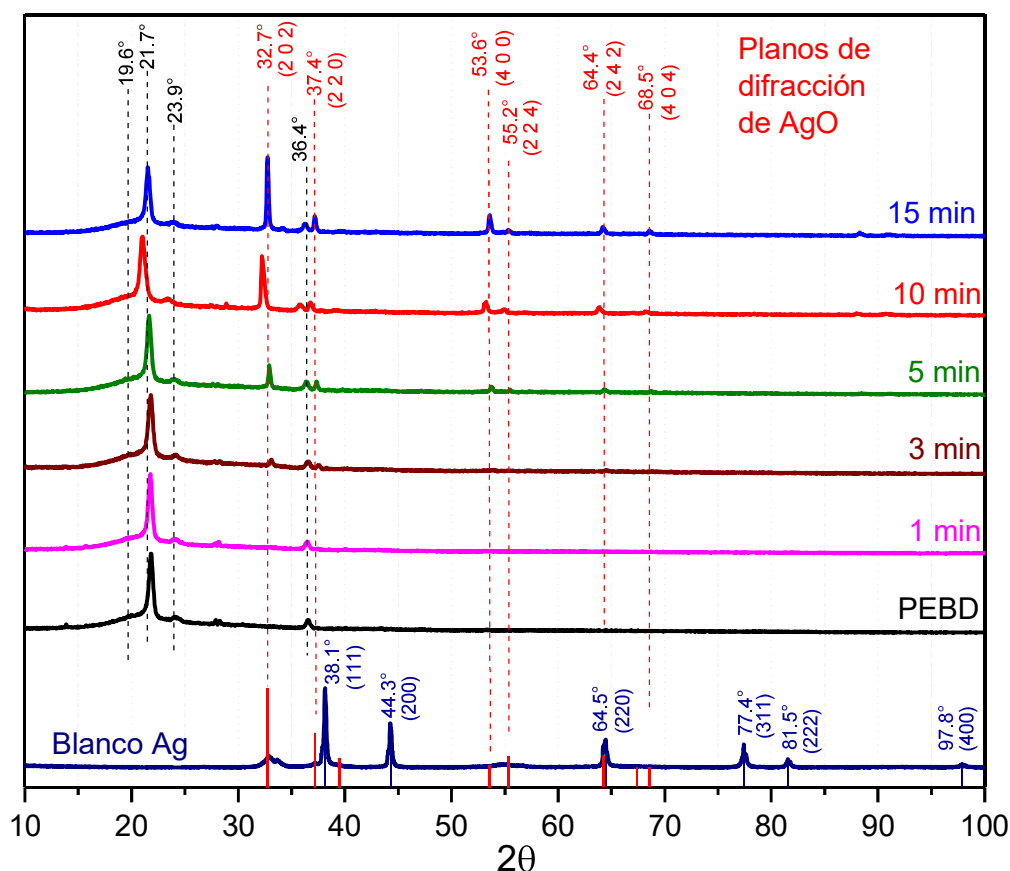


Figura 4.33. Difractogramas de blanco de Ag, PEBD sin depósito y películas de AgO_x crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.

4.2.6 Absorción electromagnética

La absorción electromagnética desde 190 hasta 850 nm del PEBD y de las películas de AgO_x crecidas en el intervalo de tiempo de 1 a 15 min se presentan en la Figura

4.34. Se puede observar que la absorción en las películas es mayor a la del PEBD sin óxido. Por su parte la absorción en el PEBD disminuye al aumentar la longitud de onda en la región UV y visible.

En las películas crecidas de 1 a 5 min se encontró que la absorción se incrementa con el aumento en el tiempo de crecimiento, siendo máxima en la región UV con absorción de 2.8 a 219 nm, 4.5 a 230 nm y 4.7 a 247 nm para 1, 3 y 5 min respectivamente y disminuye a longitudes de onda mayores. En las películas crecidas durante 10 y 15 min la absorción máxima se encuentra muy cercana al límite entre la región UV y visible, siendo de 3.4 a 347 nm para 10 min y 4.5 a 370 nm para 15 min. Para ambas películas la absorción disminuye al incrementar la longitud de onda hasta valores cercanos a 1.5.

En general, la región de mayor absorción para las películas a 1, 3 y 5 min es UV, mientras que a 10 y 15 min es en la región violeta-azul del espectro visible. Estos resultados son consistentes con lo reportado para AgO, debido a que presenta E_g en un intervalo entre 1.2 y 3.4 eV [99] dependiendo de la fase cristalina, estequiometría y espesor, entre otras características. Por lo que algunos autores reportan que transmite en la región visible con E_g de 3.5 eV [99] y en la región UV-visible [100], sin embargo, también se han calculado E_g del orden de 0.93-1.71 eV [101-104] con absorción en la región UV-visible.

También se observó que la absorción electromagnética en las películas de AgO_y aumenta con el tiempo de crecimiento, lo que posiblemente se debe al aumento del tamaño de grano haciendo que la superficie sea más rugosa promoviendo mayor dispersión de la luz. Otro factor al que se puede atribuir el incremento de la absorbancia es el aumento de espesor ya que conforme se incrementa, los recorridos ópticos son mayores favoreciendo la dispersión óptica [94].

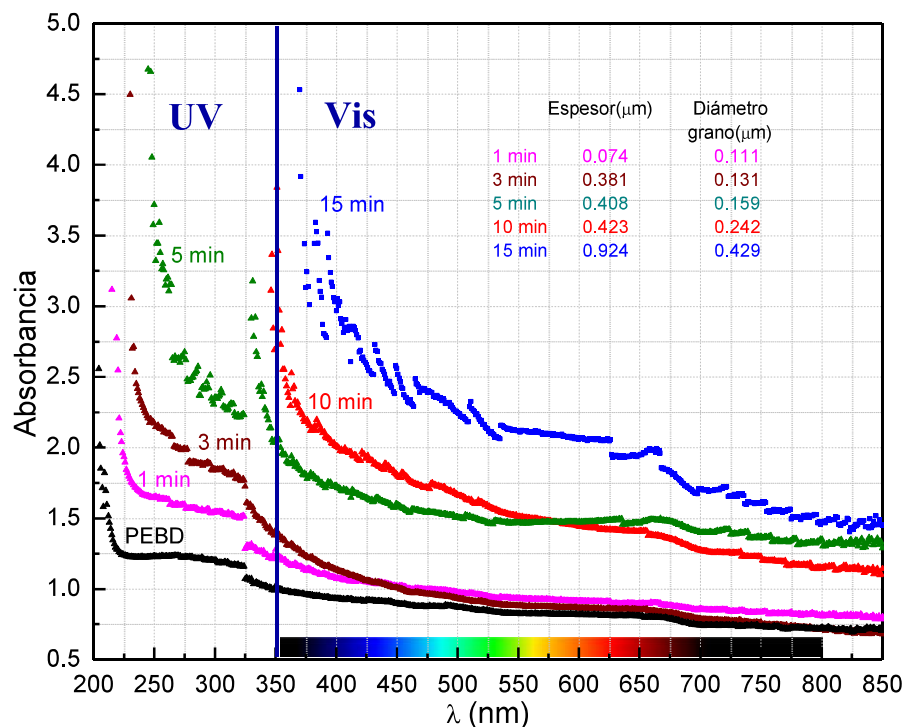


Figura 4.34. Espectros de absorción electromagnética UV-Vis de PEBD sin depósito y películas de AgO_y crecidas durante: 1, 3, 5, 10 y 15 min.

4.2.7 Energía de activación

Se calculó la energía de activación E_a para las películas de AgO_y como se indicó en el punto 4.1.5 para las películas de SnO_x . En la Figura 4.35 se presenta el $\ln A$ en función del recíproco de la energía electromagnética ($1/E$) del PEBD y las películas de AgO_y para los diferentes tiempos de crecimiento en un intervalo de longitud de onda (λ) de 190 a 850 nm. En el gráfico se observa que el PEBD presenta E_a en la región UV de -31.63 a una longitud de onda entre 190 y 236 nm y a longitudes de onda mayores disminuye a -0.79 y -0.85. Para la película crecida durante 1 min E_a fue -29.33 de 190 a 236 nm, de -1.81 de 236 a 327 nm y de -0.96 a longitudes de onda mayores donde la absorción disminuye.

En la película crecida durante 3 min se observa que la absorción aumenta respecto a la de 1 min, presenta dos E_a la primera de -5.83 eV corresponde a la región de mayor absorción que va de 230 a 422 nm y la segunda de 422 a 850 nm con valor de -1.14 eV. La película crecida durante 5 min presenta dos E_a en la región de mayor absorción,

la primera de -8.31 eV en el intervalo de 236 a 327 nm, la segunda abarca de 327 nm hasta 371 nm con valor de -12.7 eV y la tercera E_a de -0.64 eV en la región visible donde la absorción disminuye. Por su parte la película crecida a 10 min presenta una E_a de -15.69 en la región de 350 a 382 nm, mientras que la película a 15 min presenta una E_a de -7.59 en la región de 370 a 422 nm, al aumentar la longitud se observa que E_a fue de -1.61 y -1.74 para las películas de 10 y 15 min respectivamente.

Debido a que E_a disminuye al aumentar la longitud de onda en todas las películas, la energía necesaria para el proceso de absorción se lleve a cabo disminuye al incrementar la longitud de onda.

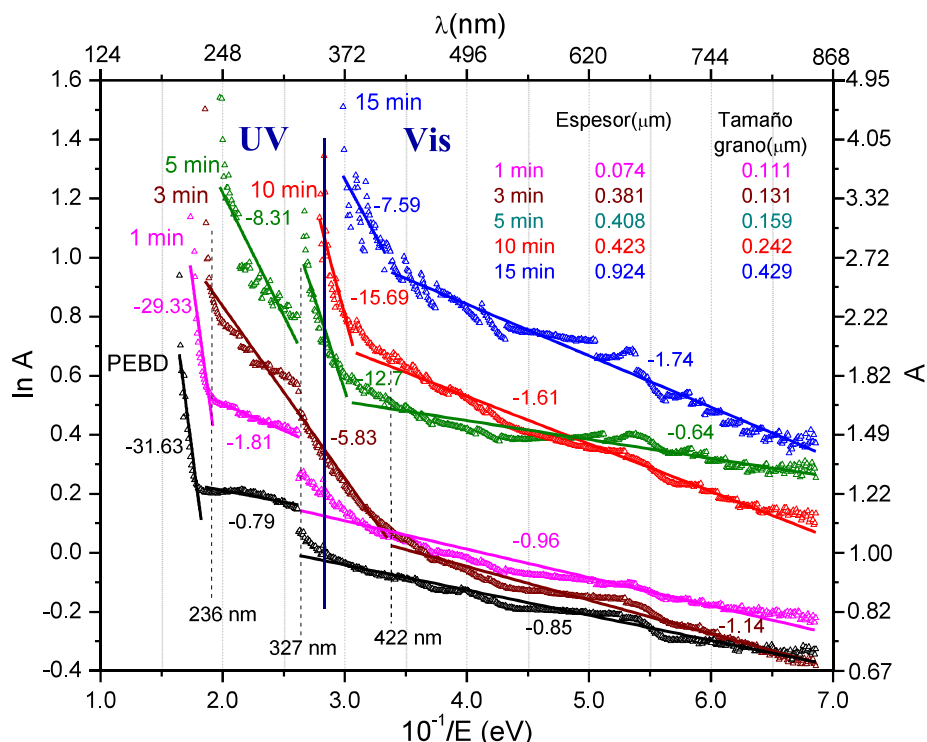


Figura 4.35. Absorción electromagnética UV-Vis en formato de linealización de la ecuación de Arrhenius de PEBD y películas de AgO_y crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min.

4.2.8 Conductividad eléctrica

En la Figura 4.36 se muestra la conductividad eléctrica de películas de AgO_y crecidas de 1 a 15 min. En la película de 1 min de crecimiento se obtuvo 4.23×10^{-12} S/cm, la cual aumentó al incrementar el tiempo de crecimiento hasta 1.74×10^{-10} a 15 min. Estos valores de conductividad son relativamente bajos, ya que se han reportado

conductividades para películas de AgO del orden de 10^{-7} S/cm en películas de obtenidas por la técnica de láser pulsado [101], hasta 10^{-1} S/cm en películas de AgO obtenidas por electrodeposición [102]. En este sentido, los valores obtenidos en este trabajo se pueden deber a la morfología de las películas, las cuales presentaron grietas que es uno de los factores que disminuyen la conductividad eléctrica en películas delgadas [42], debido a la discontinuidad del material que evita el paso de cargas eléctricas. Además, la morfología granular puede ser otro factor que disminuye la conductividad eléctrica ya que las fronteras de grano dispersan las cargas eléctricas.

Por otro lado, el incremento en la conductividad eléctrica con el tiempo de crecimiento se puede deber al aumento del tamaño de grano, ya que los límites o fronteras que actúan como resistencias son menores cuando aumenta el tamaño de grano [3].

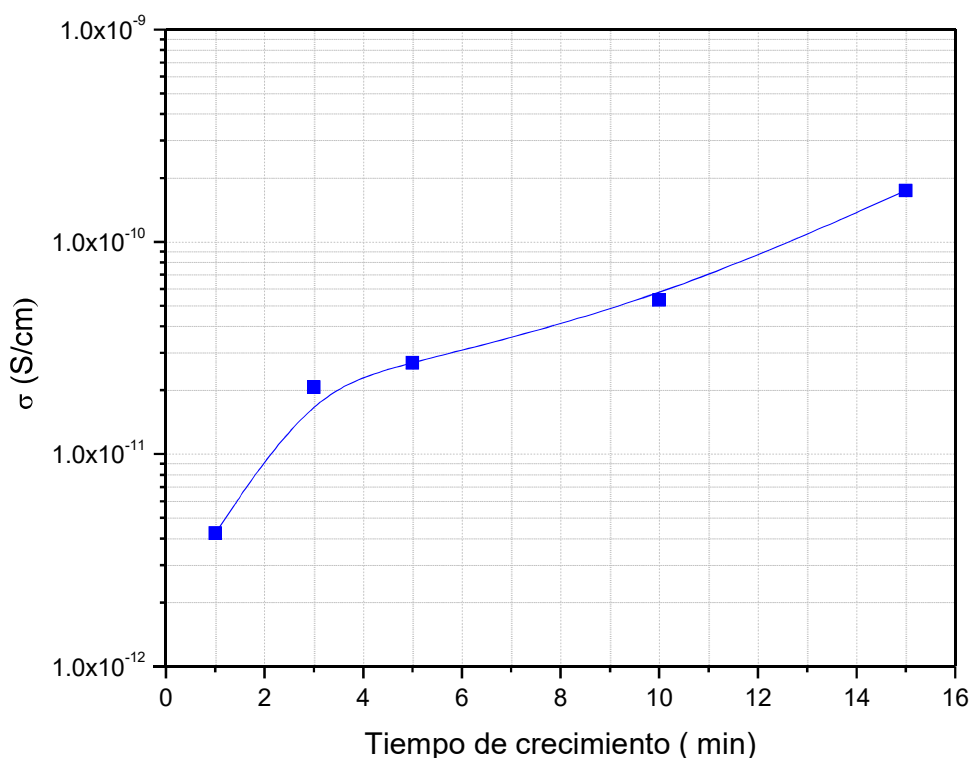


Figura 4.36. Conductividad eléctrica de películas de AgO_y crecidas en un intervalo de tiempo de 1 a 15 min.

En resumen, las películas crecidas de AgO_y crecidas durante 1, 3, 5, 10 y 15 min presentaron morfología granular, donde el diámetro promedio de grano y el espesor incrementaron con el aumento en el tiempo de crecimiento de 0.111 a 0.429 μm y

0.074 a 0.924 μm respectivamente. En las películas se presentó una alta velocidad de nucleación y depósito ya que para 1 min de crecimiento se observaron pequeñas formaciones granulares que cubrieron el sustrato en su totalidad alcanzando un espesor de 0.074 μm . Debido a la morfología que presentaron las películas, es posible que el mecanismo de crecimiento de los núcleos sea Vomer-Weber. Además, se observó que a 10 y 15 min el crecimiento fue columnar, que se caracteriza por el crecimiento preferencial de ciertos planos cristalinos, como se pudo observar mediante el análisis por DRX, donde se encontró que las películas de 10 y 15 min presentaron una estructura cristalina tetragonal de AgO con un crecimiento preferencial en el plano (202).

Al incrementar el tiempo de crecimiento, las películas se agrietan y desprenden del PEBD, lo que se puede deber al aumento de los esfuerzos generados en su estructura interna debido al incremento del espesor y calentamiento del sustrato. La relación atómica O/Ag aumentó ligeramente con el incremento en el tiempo de crecimiento de 1.00 a 1.09 y de 0.30 a 0.41 en la superficie y en el interior de las películas respectivamente. A diferencia de las películas de SnO_x , en AgO_y no fue posible asignar los estados químicos por medio de la técnica de XPS, debido a dispersión en los datos para los diferentes tiempos de crecimiento, este comportamiento puede deberse a varios factores por lo cual no fue posible realizar alguna afirmación aplicando el mismo criterio que con el blanco de Ag.

La absorción electromagnética se incrementó con el tiempo de crecimiento para las películas a 1, 3 y 5 min, donde el máximo de absorción se encontró en la región UV y disminuyó para longitudes de onda mayores, la película a 5 min presentó la absorción más alta con un valor de 4.7 a 247nm. Para las películas de 10 y 15 min la absorción máxima se presentó en la región violeta-azul del espectro visible y fue mayor para la película a 15 min con un valor de 4.5 a 370 nm. El aumento de la absorción conforme se incrementa el tiempo de crecimiento es posible que se deba al incremento del tamaño de grano y espesor lo que promueve la dispersión óptica. La E_a en las películas disminuye al aumentar el tiempo de crecimiento.

Por su parte, la conductividad eléctrica a 1 min de crecimiento fue de 4.23×10^{-12} S/cm, la cual aumentó al incrementar el tiempo de crecimiento hasta 1.74×10^{-10} a 15 min, estos valores son menores a los reportados para películas de AgO, lo que puede deberse a que las películas presentaron grietas y morfología granular que evitan el paso de las cargas eléctricas a través del material.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El objetivo de este trabajo fue crecer películas de SnO_x y AgO_y sobre polietileno de baja densidad mediante la técnica de pulverización catódica reactiva y estudiar sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas. Las condiciones de crecimiento fueron 11.2 Pa, 50 W, distancia entre el blanco y el sustrato de 4.5 cm y flujos de Ar y O_2 de 90 y 10 cm^3/min respectivamente, mientras que los tiempos para cada uno de los óxidos fueron 15, 30, 45, 60 y 75 min para SnO_x y de 1, 3, 5, 10 y 15 min para AgO_y .

En películas de SnO_x obtenidas se observaron morfologías lisas, con algunas grietas que aumentaron al incrementar el tiempo de crecimiento, probablemente debido a tensiones en la película que se originaron por el calentamiento del sustrato. Debido a la morfología que presentaron las películas, es posible que el mecanismo de crecimiento de los núcleos sea Van der Merwe indicando una fuerte interacción entre el PEBD y el SnO_x .

El espesor aumentó de 0.101 a 0.299 μm y la relación atómica O/Sn disminuyó de 2.86 a 2.78 con el incremento en el tiempo de crecimiento. Se observó la formación de enlaces Sn-O en las películas, las cuales presentaron una relación estequiométrica x en la superficie de 2.28 a 2.48 que corresponde a los tiempos de crecimiento de 15 y 75 min respectivamente, mientras que el interior de la película x fue de 1.72 para 15 min y 1.63 para 75 min por lo que disminuyó con el tiempo de crecimiento.

La absorción electromagnética en las películas de SnO_x fue mayor en la región UV y disminuyó en la región visible donde fue posible observar oscilaciones en los espectros de absorción que indican transparencia en esta región. En las películas a 60 y 75 min, la absorción aumenta con el tiempo de crecimiento tanto en la región UV como en la visible, debido al incremento del espesor provocando recorridos ópticos mayores que incrementan la dispersión óptica. La E_a fue mayor para todas las películas a longitudes de onda entre 190 y 232 nm, por lo que en este intervalo, la energía para que ocurra el proceso de absorción es mayor en comparación con la energía necesaria a longitudes de onda mayores.

La conductividad eléctrica aumentó un orden de magnitud al incrementar el tiempo de crecimiento, de 3.54×10^{-7} S/cm a 1.84×10^{-6} S/cm, debido a que las vacancias de oxígeno aumentaron y el oxígeno absorbido disminuyó, los cuales se ha encontrado que son factores que favorecen la conductividad.

Las películas de SnO_x presentaron homogeneidad y sensibilidad a la radiación ultravioleta, sin embargo, la película crecida a 75 min presentó la mayor conductividad eléctrica con 1.84×10^{-6} S/cm, que se encuentra dentro de la región de los semiconductores, por lo que es posible que se pueda aplicar como material flexible foto-activado por radiación ultravioleta. Otra posibilidad es su aplicación como película conductora transparente debido a que en la región visible presenta transparencia.

En las películas de AgO_y se observó una morfología granular, donde el diámetro de grano y el espesor aumentaron al incrementar el tiempo de crecimiento de 0.111 a $0.429 \mu\text{m}$ y de 0.074 a $0.924 \mu\text{m}$ respectivamente. La relación atómica O/Ag aumentó de 1.00 a 1.09 en la superficie y de 0.30 a 0.41 en el interior al incrementar el tiempo de crecimiento, lo que favoreció la incorporación de Oxígeno. Las películas crecidas de 3 a 15 min presentaron una estructura cristalina tetragonal de AgO. En las películas de 10 y 15 min se observó crecimiento preferencial en el plano (202) provocando una estructura columnar, a estos tiempos también se observaron grietas y el desprendimiento de la película del PEBD, lo que se puede deber al aumento de los esfuerzos generados en su estructura interna, debido al incremento del espesor y calentamiento del sustrato.

La absorción electromagnética se incrementó con el tiempo de crecimiento debido al aumento del espesor y tamaño de grano en las películas, lo que promueve la dispersión óptica. En las películas a 1, 3 y 5 min, la mayor absorción fue en la región UV y para 10 y 15 min en la región violeta- azul del espectro visible. Se encontró que la energía de activación E_a o la energía necesaria para que el proceso de absorción en las películas ocurra disminuye al incrementar la longitud de onda. La conductividad eléctrica con 1 min de crecimiento fue de 4.23×10^{-12} S/cm y aumentó hasta 1.74×10^{-6} S/cm.

¹⁰ a 15 min, posiblemente debido al aumento del tamaño de grano disminuyendo las fronteras que dispersan las cargas eléctricas.

Debido a que las películas de AgO_y presentaron mayor absorción electromagnética que el PEBD sin depósito, es posible su aplicación como materiales foto-activados y/o fotocatalizadores, donde la región de aprovechamiento es la UV en las películas a 1,3 y 5 min y la violeta-azul del espectro visible para 10 y 15 min, sin embargo, en estas últimas una limitante es el desprendimiento y fractura de película. Otra posibilidad de aplicación es como películas flexibles antimicrobianas, ya que se han realizado diversos estudios que prueban que óxidos de plata como el AgO y Ag_2O eliminan e inhiben el crecimiento de bacterias y debido a que las películas de 1, 3 y 5 min no presentaron desprendimiento del sustrato, pueden ser adecuadas para evaluar su actividad antimicrobiana.

Finalmente, la hipótesis del trabajo fue que con la técnica de pulverización catódica es posible formar películas delgadas de metales con la posibilidad de absorber energía electromagnética, en este sentido se encontró que las películas de SnO_x y AgO_y presentaron mayor absorción en comparación con la película de PEBD sin depósito. En las películas de SnO_x la región de mayor absorción fue la ultravioleta, mientras que en las películas de AgO_y crecidas durante 1, 3 y 5 min la región de mayor absorción fue la ultravioleta y en las películas de 10 y 15 min la región violeta-azul del espectro visible, por lo que la hipótesis es aceptada.

En base a las conclusiones antes mencionadas, como *trabajo futuro* se propone:

Calcular la conductividad eléctrica mediante mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura y de pulsos de luz de cada una de las películas obtenidas, para observar el comportamiento de las películas en función de estas variables.

Para favorecer la conductividad eléctrica en películas de SnO_x , se propone aumentar la potencia de 50 W y/o disminuir la presión para incrementar la energía de los átomos incidentes al sustrato y con ello obtener películas cristalinas.

En el caso de las películas de AgO_y , se propone disminuir la potencia de 50 W y/o aumentar la distancia entre el blanco y el sustrato, así como tiempos de crecimiento menores a 10 min, para disminuir el calentamiento del sustrato durante el crecimiento de las películas y con ello la fractura de película que puede favorecer la conductividad eléctrica.

REFERENCIAS

- [1] F. Gaspari, «Thin Films,» de *Comprehensive Energy Systems*, Oshawa, Elsevier, 2018, pp. 88-116.
- [2] A. Jilani, M. Abdel-wahab y H. Ahmed, «Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings,» de *Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating*, IntechOpen, 2017, pp. 138-149.
- [3] C. Bishop, «Nucleation, Coalescence, and Film Growth,» de *Vacuum Deposition onto Webs, Films, and Foils*, Oxford, Elsevier, 2011, pp. 215-235.
- [4] B. Chapman, Glow discharge processes, United States of America: John Wiley Sons, Inc, 1980.
- [5] D. Mattox, «Atomistic Film Growth and Growth-Related Film Properties,» de *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Westwood, NJ, William Andrew Publishing, 1998, pp. 472-568.
- [6] E. Chan, V. Pech, A. Duarte, E. Orrantia, R. Castro, I. Pérez y A. Iribarren, «Electrical, structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition,» *International Journal of Physical Sciences*, vol. 6, nº 18, pp. 4382-4387, 2011.
- [7] S. Yu, L. Ding, C. Xue, L. Chen y W. Zhang, «Transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition.,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, nº 23, pp. 3137-3140, 2012.
- [8] E. Chan, A. Duarte, J. Camacho y C. R., «SnO₂ thin films grown by pulsed Nd:YAG laser deposition,» *Applied Physics A*, vol. 106, nº 3, pp. 619-624, 2012.
- [9] F. de Moure, K. Nieto, J. Quiñones, A. Hernández, J. Santos, S. Mayén, M. Olvera y M. Meléndez, «Electrodos transparentes,» *CIENCIA@UAQ*, vol. 6, nº 2, pp. 1-8, 2013.
- [10] Y. S. Kim, Y. C. Park, S. G. Ansari, J. Y. Lee, B. S. Lee y H. S. Shin, «Influence of O₂ admixture and sputtering pressure on the properties of ITO thin films deposited on PET substrate using RF reactive magnetron

- sputtering,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 173, nº 2-3, p. 299–308, 2003.
- [11] C. Guillen y J. Herrero, «Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates,» *Thin solid films*, Vols. 480, pp. 129-132, 2005.
- [12] A. K. Kulkarni, . K. H. Schulz, T. S. Lim y M. Khan, «Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates,» *Thin Solid Films*, Vol. 308, pp. 1-7, 1997.
- [13] S. Lekshmy, G. Daniel y K. Joy, «Microstructure and physical properties of sol gel derived $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ thin films for optoelectronic applications,» *Applied Surface Science*, vol. 274, pp. 95-100, 2013.
- [14] G. Flores, S. Alcántara, A. Sierra, L. Gomez, M. Rabanal y O. Milosevic, «Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas de SnO_2 Y $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositadas por rocío pirolítico ultrasónico,» *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, vol. 27, nº 4, pp. 126-132, 2014
- [15] I. Garnica, A. Pérez y Y. Gochi, «Caracterización de películas delgadas de SnO_2 obtenidas sobre vidrio por aspersion pirolítica intermitente para celdas solares tipo Gratzel,» *Superficies y Vacío*, vol. 26, nº 2, pp. 36-41, 2013.
- [16] H. Miranda, A. Watson, I. Abrego y E. Ching, «Preparación y caracterización de películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico y sus aplicaciones como TCO's,» *RIDTEC*, vol. 12, nº 1, pp. 33-39, 2016.
- [17] Y. Matsuda, Y. Koyama, K. Thasiro y H. Fijiyama, «MgO deposition using reactive ionized sputtering,» *Thin Solid Films*, vol. 435, pp. 154-160, 2003.
- [18] D. Constantin, M. Apreutesei, R. Arvinte, A. Marin, O. Andrei y D. Munteanu, «Magnetron Sputtering Technique used for coatings deposition; Technologies and applications,» *7th International Conference on Materials Science and Engineering – BRAMAT 2011*, vol. 12, nº 1, pp. 29-33, 2011.

- [19] S. Rossnagel, «Sputtering and Sputter Deposition,» de *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, New York, U.S.A, Noyes Publications , 2002, pp. 319-348.
- [20] P. Kelly y R. Arnell, «Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,» *Vacuum*, vol. 56, pp. 159-172, 2000.
- [21] C. A. Bishop, «Magnetron Sputtering Source Design and Operation,» de *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*, Elsevier, 2011, pp. 337-362.
- [22] Z. Qiao y D. Mergel, «Comparison of radio-frequency and direct-current magnetron sputtered thin In_2O_3 : Sn films,» *Thin Solid Films*, vol. 484, pp. 146-153, 2005.
- [23] K. Ellmer, «Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, pp. R17-R32, 2000.
- [24] G. Deng, T. Ohgi, H. Nejo y D. Fujita, «Characteristics of Indium Tin Oxide Films Deposited by DC and RF Magnetron Sputtering,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 3364-3369, 2001.
- [25] L. Oleksiyi, «Study of Thin Film Solar Cell based on Copper Oxide Substrate by DC Reactive Magnetron Sputtering,» Tesis de Maestría, Padua, Italia, 2009.
- [26] W. Kern y K. Schuegraf, «Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview,» de *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, New York, U.S.A, Noyes Publications , 2002, pp. 11-43.
- [27] U. Piratoba, M. A y J. Olaya, «Magnetron desbalanceado: Configuración del campo magnético y su correlación con el campo de 2 espiras concéntricas,» *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 34, nº 138, pp. 37-44, 2012.
- [28] I. Svadkovski, D. Golosov y S. Zavatskiy, «Characterization parameters for unbalanced magnetron sputtering systems,» *Vacuum*, vol. 68, nº 4, pp. 283-290, 2002.

- [29] D. Marulanda y J. Olaya, «Unbalanced Magnetron Sputtering System for producing corrosion resistance multilayer coatings,» *Dyna*, vol. 79, nº 171, pp. 74-79, 2012.
- [30] R. Bunshah, «Vapor Deposition Technologies,» de *Handbook of Hard Coatings*, New York, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 2001, pp. 4-76.
- [31] H. Khachatryan, S. Lee, K. Kim, H. Kim y M. Kim, «Al thin film: The effect of substrate type on Al film formation and morphology,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 122, pp. 109-117, 2018.
- [32] E. Fazio, F. Neri, R. Ruggeri, G. Sabatino, S. Trusso y G. Mannino, «Structural properties of pulsed laser deposition SnO_x thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 2520-2525, 2011.
- [33] K. Chopra, S. Major y D. Pandya, «Transparent Conductors-a Status Review,» *Thin solid films*, vol. 102, pp. 1-46, 1983.
- [34] S. Maheswari y M. Karunakaran, «Effect of substrate temperature on the structural properties of SnO₂ thin films,» *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, vol. 3, nº 12, pp. 149-152, 2016.
- [35] P. Narayana, H. Prasad, J. Pierson y S. Uthana, «Characterization of Silver Oxide Films Formed by Reactive RF Sputtering at Different Substrate Temperatures,» *ISRN Optics*, vol. 2014, pp. 1-7, ID 684317, 2014.
- [36] A. H. Bedoya Calle, «Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas,» Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, 2015.
- [37] M. García, A. Bedoya, R. Rangel y V. Coello, «Investigation of the annealing effects on the structural and optoelectronic properties of RF-sputtered ZnO films studied by the Drude-Lorentz model,» *Applied Physics A*, vol. 120, pp. 1375-1382, 2015.
- [38] G. Villasana, «Desarrollo de un bioensensor de glucosa no enzimático basado en ZnO depositado por sputtering,» Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Altamira, Tamaulipas, México, 2018.

- [39] B. Segura, «Producción y Caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas,» Tesis de Mestría, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia, 2003.
- [40] B. MacDonald, K. Rollins, D. MacKerron, K. Rakos, R. Eveson, K. Hashimoto, K. H. Eveson y B. Rustin, «Engineered Films for Display Technologies,» de *Flexible flat panel displays*, John Wiley & Sons, Ltd., 2005, pp. 11-33.
- [41] W. MacDonald, M. Looney, D. MacKerron, R. Eveson, R. Adam, K. Hashimoto y K. Rakos, «Latest advances in substrates for flexible electronics,» *Journal of the SID*, vol. 15, nº 12, pp. 1075-1083, 2007.
- [42] V. Zardetto, T. Brown, A. Reale y A. Di Carlo, «Substrates for Flexible electronics: A practical Investigation on the Electrical; Film Flexibility, Optical, Temperature, and Solvent Resistance Properties,» *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, pp. 638-648, 2011.
- [43] K. Menard y N. Menard, «Thermal Analysis of Polyethylene,» de *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*, Massachusetts, USA, Scrivener Publishing LLC, 2018, pp. 217-236.
- [44] W. Smith, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Madrid: Mc.Graw Hill, 2004.
- [45] J. Bouclé, P. Ravirajan y J. Nelson, «Hybrid polymer-metal oxide thin films for photovoltaic applications,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 3141-3153, 2007.
- [46] S. Kumar, S. Saralch, U. Jabeen y D. Pathak, «Metal oxides for energy,» de *Colloidal metal oxide nanoparticles*, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2020, pp. 471-499.
- [47] J. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, New York: Academic Press, 1973.
- [48] M. Yoder, «Wide Bandgap Semiconductor Materials and Devices,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 43, nº 10, pp. 1633-1636, 1996.
- [49] R. Chang y K. Goldsby, *Química*, México: McGraw-Hill, 2016.

- [50] R. Boylestad y L. Nashelsky, *Electrónica: Teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, México: Pearson Educación, 2009.
- [51] M. Batzill y U. Diebold, «The surface and materials science of tin oxide,» *Progress in Surface Science*, vol. 79, pp. 47-154, 2005.
- [52] L. Smart y E. Moore, *Química del estado sólido*, Wilmington, Delaware: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., 1995.
- [53] K. Momma y F. Izumi, «VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272-1276, 2011.
- [54] A. Bolzan, C. Fong, B. Kennedy y C. Howard, «Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides,» *Acta Crystallographica Section B*, vol. 53, nº 3, pp. 373-380, 1997.
- [55] R. Vázquez, M. Aguilar, J. Guzmán, M. García, R. Fragoso y C. Falcony, «Propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO₂ nanoestructuradas, depositadas a partir de acetilacetatos,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 57, nº 2, pp. 162-165, 2011.
- [56] S. Gurakar, T. Serin y N. Serin, «Studies on optical properties of antimony doped SnO₂ films,» *Applied Surface Science*, vol. 352, pp. 16-22, 2015.
- [57] T. Jager, B. Bissig, M. Dobeli, A. Tiwari y Y. Romanyuk, «Thin films of SnO₂:F by reactive magnetron sputtering with rapid thermal post-annealing,» *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 21-25, 2014.
- [58] N. Juliasih, Buchari y I. Noviandri, «Application of SnO₂ nanoparticle as sulfide gas sensor using UV/VIS/NIR spectrophotometer,» *IOP Conference Series: Material Science and Engineering*, vol. 188, nº 1, p. 012025, 2017.
- [59] I. Hafaiedh, S. Helali, K. Cherif, A. Abdelghani y G. Tournier, «Characterization of tin dioxide film for chemical vapor sensor,» *Materials Science and Engineering*, vol. 28, pp. 584-587, 2007.
- [60] S. Majumder, «Synthesis and characterisation of SnO₂ films obtained by a wet chemical process,» *Materials Science-Poland*, vol. 27, nº 1, pp. 123-129, 2009.

- [61] R. Malik, V. Tomer, S. Duhan y P. Rana, «One-Pot Hydrothermal Synthesis of Porous SnO₂ Nanostructures for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants,» *Energy and Environment Focus*, vol. 4, pp. 340-345, 2015.
- [62] J. Pierson y C. Rousselot, «Stability of reactively sputtered silver oxide films,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 273-279, 2005.
- [63] H. Mehdi, P. Esmaili, M. Sarvi y S. Asgary, «Effect of sputtering pressure on structural and optical properties of silver oxide thin films; Kramers–Kronig method,» *Optical and Quantum electronics*, vol. 50, n° 9, pp. 1-8, 2018.
- [64] R. Chandra, K. Jagadeesh y A. Subrahmanyam, «Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: effect of oxygen pressure during growth,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n° 13, pp. 1-6, 2009.
- [65] X. Wang, H. Wu, Q. Kuang, R. Huang, Z. Xie y L. Zheng, «Shape-Dependent Antibacterial Activities of Ag₂O Polyhedral Particles,» *Langmuir*, vol. 26, n° 4, pp. 2774-2778, 2010.
- [66] X. Gao, H. Feng, Z. Zhang, J. Ma y J. Lu, «Effects of Rapid Thermal Processing on Microstructure and Optical Properties of As-Deposited Ag₂O Films by Direct-Current Reactive Magnetron Sputtering,» *Chinese Physics Letters*, vol. 27, n° 2, pp. 026804 (1-4), 2010.
- [67] B. Douglas y S. Ming Ho, *Structure and Chemistry of Crystalline Solids*, Pittsburgh: Springer Science + Business Media, 2006.
- [68] X. Gao, J. Ma, C. Chen, M. Zhao, J. Gu y J. Lu, «Structural and Optical Properties of RF Magnetron Reactively Sputtered Ag₂O Film,» *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 60, n° 5, pp. 807-811, 2012.
- [69] A. Kirfel y E. K, «Accurate structure analysis with synchrotron radiation. The electron density in Al₂O₃ and Cu₂O,» *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 46, n° 4, pp. 271-284, 1990.
- [70] A. Nwanya, P. Ugwuoke, B. Ezekoye, R. Osuji y F. Ezema, «Structural and Optical Properties of Chemical Bath Deposited Silver Oxide Thin Films: Role

- of Deposition Time,» *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, p. ID 450820, 2013.
- [71] X. Wang, L. Shufen, Y. Huogen, Y. Jiaguo y L. Shengwei, «Ag₂O as a New Visible-Light Photocatalyst: Self-Stability and High Photocatalytic Activity,» *Chemestry a European Journal*, vol. 17, pp. 7777-7780, 2011.
- [72] L. Peyser, A. Vinson, A. Bartko y R. Dickson, «Photoactivated Fluorescence from Individual Silver Nanoclusters,» *Science*, vol. 291, pp. 103-106, 2001.
- [73] D. Maestre, «Crecimiento y Caracterización Mediante Técnicas de Microscopía de Nano- y Microestructuras de SnO₂ y TiO₂,» Tesis de doctorado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2007.
- [74] L. Martínez, «Fabricación y Caracterización Óptica, Estructural y Eléctrica de películas delgadas transparentes de Óxido de Estaño, Cinconio y Zinc,» Tesis de Doctorado, Instituto Politecnico Nacional, México, 2005.
- [75] K. Robinson y J. Robinson, *Análisis Instrumental*, Madrid: Pearson Educación, S. A., 2001.
- [76] D. Skoog, F. Holler y S. R. Crouch, *Principios de analisis instrumental*, Cengage Learning editores, 2008.
- [77] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol y B. K, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Minnesota, USA: Physical Electronics, Inc, 1995.
- [78] T. Blythe y D. Bloor, «Measurement of electric properties,» de *Electrical properties of polymers*, Cambridge UK, Cambridge University Press, 2005, pp. 154-185.
- [79] I. Sieber, A. Schöpke y B. Selle, «Comparative composition analysis of SiO_x and SiN_x thin films by AES, EDX and RBS,» *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 353, pp. 639-641, 1995.
- [80] J. Gulmine, P. Janissek, H. Heise y L. Akcelrud, «Polyethylene characterization by FTIR,» *Polymer Testing*, vol. 21, pp. 557-563, 2002.
- [81] S. Krimm, «Infrared spectra of high polymers,» de *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Berlin, Heidelberg, Springer, pp. 51-172, 1960.

- [82] A. Montenegro y J. Rodriguez, «Síntesis óxido de estaño altamente reactivo utilizando como precursor etilhexanoato de estaño,» *Revista Ingeniería e Investigación*, vol. 29, nº 1, pp. 47-52, 2009.
- [83] S. Zulficar, I. Zainab y L. Jianguo, «Zn–Cu-codoped SnO₂ nanoparticles: Structural, optical, and ferromagnetic behaviors,» *Chinese Physics B*, vol. 26, nº 12, pp. 126104 (1-5), 2017.
- [84] E. López, «Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%,» Tesis de Mestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2012.
- [85] L. Tan, L. Wang y W. Yude, «Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, pp. 529874 (1-10), 2011.
- [86] M. Batzil y U. Diebold, «The surface and materials science of tin oxide,» *Progress in Surface Science*, vol. 79, pp. 47-154, 2005.
- [87] B. V. Crist, «Advanced peak-fitting of monochromatic XPS spectra,» *Journal of Surface Analysis*, vol. 4, nº 3, pp. 428-434, 1998.
- [88] S. Chacko, N. Philip y V. Vaidyan, «Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO₂ thin films,» *Physica Status Solidi*, vol. 204, nº 10, pp. 3305-3315, 2007.
- [89] R. Kasar, N. Deshpande, Y. Gudage, J. Vyas y R. Sharma, «Studies and correlation among the structural, optical and electrical parameters of spray-deposited tin oxide (SnO₂) thin films with different substrate temperatures,» *Physica B*, vol. 403, pp. 3724-3729, 2008.
- [90] V. Anithaa, S. Lekshmya y K. Joy, «Bandgap tuning of ZrO₂-SnO₂ nanocomposite thin films by sol-gel dip coating technique,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, nº 3, pp. 1026-1030, 2015.
- [91] C. Kilic y A. Zunger, «Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency In SnO₂,» *Physical Review Letters*, vol. 88, nº 9, pp. 095501 1-4, 2002.

- [92] F. Yubero, V. Jiménez y A. González-Elipe, «Optical properties and electronic transitions of SnO₂ thin films by reflection electron energy loss spectroscopy,» *Surface Science*, vol. 400, pp. 116-126, 1998.
- [93] P. Sharma y S. Katyal, «Determination of optical parameters of α -(As₂Se₃)₉₀Ge₁₀ thin film,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, pp. 2115-2120, 2007.
- [94] C. Guillén y J. Herrero, «Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air,» *Vacuum*, vol. 84, pp. 924-929, 2010.
- [95] F. González, M. Olayo, G. García, L. Gómez, M. Torres y G. Cruz, «Electromagnetic absorption and conductivity of organometallic TiO_x-Py plasma compounds,» *Applied Physics A*, vol. 122, n° 5, p. 545, 2016.
- [96] D. N. Mc y W. Baun, «Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹),» *Spectrochimica Acta*, vol. 20, pp. 799-808, 1964.
- [97] G. Waterhouse, G. Bownmaker y J. Metson, «The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 17, pp. 3838-3845, 2001.
- [98] M. Trivedi, R. Tallapragada, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, O. Latiyal y S. Jana, «The Potential Impact of Biofield Energy Treatment on the Physical and Thermal Properties of Silver Oxide Powder,» *International Journal of Biomedical Science and Engineering*, vol. 3, n° 5, pp. 62-68, 2015.
- [99] B. Alwan, L. Subhi y A. Abd, «Preparation of colloidal silver oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in methanol,» *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 454, p. 012101, 2018.
- [100] A. Varkey y A. Fort, «Some optical properties of silver peroxide (AgO) and silver oxide (Ag₂O) films produced by chemical-bath deposition,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 29, pp. 253-259, 1993.
- [101] R. Chandra, K. Jagadeesh y A. Subrahmanyam, «Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: effect of oxygen pressure

- during growth,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, nº 13, pp. 1-6, 2009.
- [102] B. Breyfogle, C. Hung, M. Shumsky y J. Switzer, «Electrodeposition of Silver (II) Oxide Films,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, nº 9, pp. 2741-2746, 1996.
- [103] G. Kumar, M. Reddy y K. Reddy, «Structural and Optical Properties of AgO Thin Films Grown by RF Reactive Magnetron Sputtering Technique,» *Proceedings of the "International on Advanced Nanomaterials & Emerging Engineering Technologies"*, pp. 354-356, 2013.
- [104] J. Allen, D. Scanlon y G. Watson, «Electronic structures of silver oxides,» *Physical Review B*, vol. 84, p. 115141, 2011.